

BEST AVAILABLE COPY

(19)

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE**KOREAN PATENT ABSTRACTS**

(11) Publication number: **1020030086509 A**
 (43) Date of publication of application: **10.11.2003**

(21) Application number: **1020030070060**

(71) Applicant:

PHTHALOS CO., LTD.(22) Date of filing: **08.10.2003**

(72) Inventor:

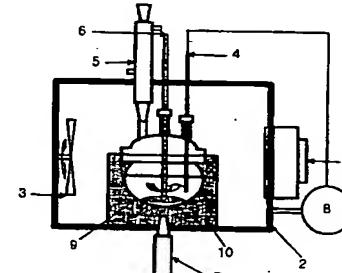
**JUNG, GI SEOK
 JUNG, HYEON SEOK
 KO, JIN PIL
 KWON, JONG HO
 PARK, SEONG SU
 SON, U HO**

(51) Int. Cl

G03G 5/04**(54) METHOD AND APPARATUS FOR PREPARING OXYTITANIUM PHTHALOCYANINE CHARGE-GENERATING MATERIAL****(57) Abstract:**

PURPOSE: Provided are a method and an apparatus for preparing an oxytitanium phthalocyanine charge-generating material having a small and uniform particle size and improved crystal stability against organic solvents and temperature.

CONSTITUTION: The method comprises the steps of mixing an oxytitanium phthalocyanine crude material with an organic solvent homogeneously while a microwave having the frequency of 0.1-100 GHz and the output of 10-3000 W and an ultrasonic energy having the frequency of 1-1000 kHz and the output of 10-5000 W are applied, and then reacting at the temperature of 30-100 deg.C for 0.5-5 hours. The apparatus comprises a magnetron(1), a mode stirrer(3) for making uniform microwaves in a microwave container(3), a PID type temperature controller(8), a K type thermocouple shielded from microwaves and inserted into the three openings at the top of the microwave container(2), a condenser(5), a stirring bar(6), an ultrasonic tip(7) inserted into the opening at the bottom of the microwave container(2), a pyrex container(9) in which the reaction materials are introduced, and a solvent tank(10).



&copy; KIPO 2004

Legal Status

Date of request for an examination (20031008)

Notification date of refusal decision ()

Final disposal of an application (application)

Date of final disposal of an application ()
Patent registration number ()
Date of registration ()
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent ()
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()
Date of extinction of right ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
G03G 5/04

(11) 공개번호 특2003-0086509
(43) 공개일자 2003년 11월 10일

(21) 출원번호 10-2003-0070060
(22) 출원일자 2003년 10월 08일

(71) 출원인 (주)프탈로스

부산광역시 남구 용당동 부경대학교용당캠퍼스 부경기술사업단 508호
권증호

(72) 발명자 부산광역시 해운대구 좌동 1412동 부아파트 106동 401호

정기석

부산광역시 남구 대연 1동 871-18 대동빌라 4차 102호

손우호

부산광역시 남구 대연 1동 876-13 명진프라임빌 701호

박성수

부산광역시 남구 용호동 176-30 월지메트로시티 129동 302호

고진필

부산광역시 서구 남부민 2동 428-239

정현석

부산광역시 해운대구 우 1동 경동아파트 101동 303호

(74) 대리인 특허법인 씨엔에스

심사청구 : 있음

(54) 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조 방법 및 이를 위한 장치

요약

본 발명은 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조 방법 및 이를 위한 장치에 관한 것으로, 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 유기용매와 함께 균질하게 혼합하면서 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 10 ~ 3,000W의 마이크로파와 1 ~ 1,000kHz, 10 ~ 5,000W의 초음파 에너지를 적용하고 30~100°C의 온도에서 0.5~5시간동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조 방법 및 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 10~3000W의 마크네트론(1)과 마이크로파 용기(2) 내의 마이크로 파장을 균일하게 하기 위한 모드 교반기(3), 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위한 PID 방식 온도제어기(8), 마이크로파 용기(2)의 상단면에서 세 개의 구멍에 삽입된 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4), 응축기(5), 교반봉(6), 마이크로파 용기(2)의 하단면에 뚫린 한개의 구멍에 삽입된 초음파 티프(7), 반응물이 투입되는 파이렉스 용기(9) 및 용매 탱크(10)로 이루어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 합성하는 장치가 제공된다.

본 발명에 의하면, 열에 안정하며 우수한 결정안정성을 갖는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 효율적으로 제조할 수 있다.

대표도

도2

색인어

옥시티타늄 프탈로시아닌, 마이크로파, 초음파, 전하발생물질

영문서

도면의 간단한 설명

도 1- 실시예 1의 합성에 1에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 X-선 회절 패턴

도 2- 실시예 1의 합성에 2에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 X-선 회절 패턴

도 3- 본 발명에 사용된 마이크로파 발생장치
 도 4- 실시예 2에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
 도 5- 실시예 3에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
 도 6- 실시예 4에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
 도 7- 비교예 1에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴(원내는 베타-형 옥시티타늄 프탈로시아닌의 특성 피크)
 도 8- 비교예 2에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴(원내는 베타-형 옥시티타늄 프탈로시아닌의 특성 피크)
 도 9- 비교예 3에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴(원내는 베타-형 옥시티타늄 프탈로시아닌의 특성 피크)
 도 10- 실시예 5에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
 도 11- 비교예 4에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
 도 12- 실시예 6에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
 도 13- 실시예 7에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴
 도 14- 실시예 2에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 투사 전자현미경 사진(30,000배)
 도 15- 비교예 2에 의한 옥시티타늄 프탈로시아닌의 투사 전자현미경 사진(30,000배)
 도 16- 옥시티타늄 프탈로시아닌의 전기적 특성을 측정하기위해 본 발명에서 사용된 광전도체 드럼의 단면도

*도면의 주요 부호에 대한 설명

| | |
|----------------------|-------------------|
| 1 -- 마그네트론 | 2 -- 마이크로파 용기 |
| 3 -- 모드 교반기 | 4 -- K형 열전대 |
| 5 -- 응축기 | 6 -- 교반봉 |
| 7 -- 초음파 팀 | 8 -- PID 방식 온도제어기 |
| 9 -- 파이렉스 용기 | 10 -- 용매 탱크 |
| 11 -- 산화막처리된 알루미늄 드럼 | 12 -- 전하발생총 |
| 13 -- 전하수송총 | |

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조 방법 및 이를 위한 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 마이크로파와 초음파를 이용하여 결정안정성이 우수한 고감도 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조하는 방법 및 이를 위한 장치에 관한 것이다.

가시광선영역에서 높은 감광성을 갖는 광전도체들은 복사기, 프린터 등에 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 광전도체로는 셀레늄, 산화아연, 황화카드뮴 및 다른 무기 전하발생물질을 주성분으로 하는 감광층을 전도성 저자체위에 도포한 것이 널리 사용되어왔다. 그러나, 이러한 무기 전하발생물질은 강광성, 열적 안정성, 내수성, 내구성 및 복사기나 프린터용으로서 요구되는 다른 물성에 있어서 만족스럽지 못하였다. 예를 들면, 황화카드뮴을 사용한 광전도체는 내수성 및 내구성에서 열등하였고 산화아연을 사용한 광전도체는 내구성에 문제가 있었다. 또한 셀레늄 및 황화카드뮴을 사용한 광전도체들은 이들의 제조 및 취급에 제한이 따르는 단점이 있다.

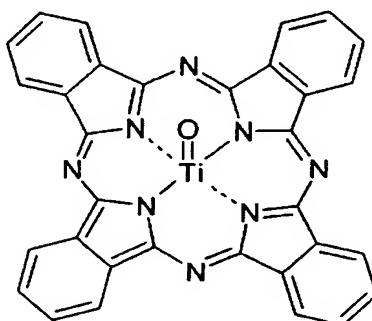
이러한 무기 전하발생물질의 문제점을 해결하기 위해 다양한 유기 전하발생물질들이 연구되고 있다. 여러 가지 유기 전하발생물질들 중에서 옥시티타늄 프탈로시아닌이 높은 감광성, 우수한 내구성, 뛰어난 열적 안정성 등으로 인해 널리 사용되고 있다.

옥시티타늄 프탈로시아닌은 여러 가지 결정형태가 존재하는데 그 중 대표적인 것들은 알파-형(B-형 또는 II-형), 베타-형(A-형 또는 I-형), 메타-형(C-형 또는 III-형) 그리고 감마-형(O-형 또는 IV-형) 등이 있다. 이 중 감마-형의 전자사진 특성이 가장 우수하여 전하발생물질로 널리 사용되고 있다. 옥시티타늄

프탈로시아닌은 그 X-선 회절 패턴에 따라 전자사진특성이 달라지며 여러 회사에서 독자적인 X-선 회절 패턴을 특허로써 보호받고 있다. 미국 특허 제5,132,197호에서는 브래그각 9.0, 14.2, 23.9 및 27.1에서 X-선 회절 특성 피크를 가진 옥시티타늄 프탈로시아닌을 개시하고 있으며, 미국 특허 제5,194,354호에서는 브래그각 7.2, 14.2, 24.0 및 27.2 또는 7.4, 10.9 및 17.9 또는 7.6, 9.7, 12.7, 16.2 및 26.4 또는 8.5 와 10.2에서 X-선 회절 특성 피크로 지정하였고, 미국 특허 제5,298,353호에서는 브래그각 9.0, 14.2, 23.9 및 27.1 또는 7.4, 9.2, 10.4, 11.6, 13.0, 14.3, 15.0, 15.5, 23.4, 24.1, 26.2 및 27.2도를, 미국 특허 제5,593,805호에서는 브래그각 7.4, 10.2, 12.5, 15.0, 16.3, 18.3, 22.4, 24.2, 25.2 및 28.5도를, 미국 특허 제4,728,592호에서는 브래그각 7.6, 10.2, 12.6, 13.2, 15.1, 16.2, 17.2, 18.3, 22.5, 24.2, 25.3, 28.6, 29.3 및 31.5도를, 미국 특허 제5,252,417호에서는 9.5, 14.3, 18.0, 24.0 및 27.2도를, 미국 특허 제5,567,559호에서는 브래그각 7.5, 9.3, 13.6, 14.3, 17.9, 24.0, 27.2 및 29.1도 또는 7.4, 9.5, 11.6, 13.6, 14.3, 17.9, 24.0, 27.2 및 29.1도를, 미국 특허 제6,284,420호에서는 브래그각 7.3, 9.4, 14.0, 24.1, 25.7, 27.2 및 28.5도를, 미국 특허 제4,898,799호에서는 브래그각 9.5, 11.7, 15.0, 23.5, 24.1 및 27.3도를, 미국 특허 제4,994,339호에서는 브래그각 9.6, 11.7, 24.1 및 25.2도를, 미국 특허 제5,039,586호에서는 브래그각 6.8, 9.5, 11.5, 13.4, 18.0, 24.1 및 27.3도를, 미국 특허 제4,664,997호에서는 브래그각 9.3, 10.6, 13.2, 15.1, 15.7, 16.1, 20.8, 23.3, 26.3 및 27.1도를, 미국 특허 제5,213,929호에서는 브래그각 7.4, 22.3, 24.1, 25.3, 27.3 및 28.5도를, 미국 특허 제5,972,551호에서는 브래그각 7.4, 9.4, 9.7 및 27.3도를, 미국 특허 제6,447,965호에서는 브래그각 7.3, 9.4, 9.6, 11.6, 13.3, 17.9, 24.1 및 27.2도를, 미국 특허 제5,350,844호에서는 브래그각 6.8, 9.2, 10.4, 12.3, 13.1, 15.0, 15.6, 16.0, 20.6, 23.2, 25.3, 26.2, 26.5 및 27.1도를 특성 피크의 위치로 지정하고 있다. 본 발명에 따라 제조된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질은 그 특성 피크의 위치가 브래그각 7.2, 9.6, 11.7, 12.7, 13.4, 14.1, 14.8, 18.0, 18.4, 22.3, 24.1 및 27.2도이며 X-선 회절 패턴의 특징은 브래그각 27.2도에서 가장 강한 피크가 나타나며 브래그각 9.6도에서 그 다음으로 강한 피크가 나타나고 브래그각 9.6도 및 24.1도의 피크는 단일 피크로 갈라짐이 없으며 브래그각 26도 및 28도 부근에 피크가 없는 것을 특징으로 한다(이상 브래그각은 2Theta 값으로 +/-0.2도의 범위를 가진다.).

옥시티타늄 프탈로시아닌은 주로 1,2-디시아노벤젠이나 1,3-디이미노이소인돌린을 주원료로하고 티타늄 원으로는 사염화티탄이나 테트라알록시티탄을 사용하여 N-메틸피롤리돈이나 1-클로로나프탈렌 혹은 퀴놀린 용매하에서 160-200°C에서 6-12시간동안 반응시킨 후, 정제공정을 거쳐 합성되며 이렇게 합성된 상태를 크루드 상태라고 한다. 일본 특허 제62-256865호에서는 1,2-디시아노벤젠과 사염화티탄을 사용하는 방법을, 미국 특허 제4,971,877호에서는 1,3-디이미노이소인돌린과 테트라알록시티탄을 사용하는 방법을, 일본 논문 Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 1001-1005, 1995에서는 1,2-디시아노벤젠과 테트라부톡시티탄을 사용하는 방법을 기술하고 있다. 이렇게 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 입자가 크며 전자사진 특성 또한 나빠서 전하발생물질로서 사용될 수 없다. 따라서 적절한 후처리 가공공정을 거쳐야만 높은 감광성을 갖는 전하발생물질로서 사용될 수 있다. 옥시티타늄 프탈로시아닌의 구조식은 다음의 화학식 1과 같다.

화학식 1



옥시티타늄·프탈로시아닌의 대표적인 후처리 가공공정은 크게 진한 황산이나 과할로겐화카르복시산 등의 강산에 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 녹이고 난 뒤 물이나 여러 가지 유기 용제에서 재결정을 시킨 후 할로벤젠, 할로나프탈렌 등의 할로겐화방향족 용제처리를 하여 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 얻는 방법이 있다. 미국 특허 제5,164,493호에서는 진한 황산과 클로로벤젠을 사용하는 방법을, 미국 특허 제5,252,417호에서는 트리플루오로아세트산과 클로로벤젠을 사용하는 방법을, 미국 특허 제6,521,387호에서는 펜타플루오로프로피온산과 클로로벤젠을 사용하는 방법을, 미국 특허 제5,773,184호에서는 디플루오로아세트산 혹은 디클로로아세트산을 사용하는 방법을 기술하고 있다.

옥시티타늄 프탈로시아닌의 대표적인 후처리 가공공정은 다른 하나는 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 볼밀, 진동밀, 아트리터, 레드데빌 등과 같은 분쇄기에서 건식분쇄한 후 유기용제 처리를 하는 방법이

있다. 미국 특허 제5,567,559호에서는 볼밀과 n-부틸에테르를 사용한 방법을, 미국 특허 제5,059,355호에서는 페인트 쉐이커와 1,2-디클로로벤젠을 사용한 방법을 기술하고 있다.

이들 관련 문헌으로 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질들은 그 전자사진 특성이 우수하지만 테트라하이드로퓨란 등 여러 가지 유기용제에 대한 결정안정성이 매우 약해 전하발생층 코팅액을 제조한 후 저장안정성이 극도로 취약하여 보관성이 떨어지는 단점이 있다. 또한 산에 녹이거나 분쇄한 후 유기용제 처리 단계에서 온도에 상당히 민감하여 유기용제 처리단계에서 온도조절에 상당한 주의를 기울여야 한다는 단점이 있다. 이들 문제점들은 결정이 완전히 감마-형으로 전이되지 못하고 소량의 베타-형 혹은 알파-형의 결정들이 남아 있음으로 인해 유기용제 속에서 혹은 고온에서 이미 형성된 감마-형 결정들이 보다 안정한 베타-형 혹은 알파-형의 결정으로 전이되는데 기인하는 것으로 사료된다.

발명의 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명에서는 상기한 문제점들인 취약한 결정안정성 및 온도 민감성으로 인한 공정상의 번거로움을 해결하기 위해 마이크로파와 초음파를 이용하여 27.2±0.2°의 위치에서만 피크가 존재하는 새로운 결정형의 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 합성하고 이를 후처리 가공하여 결정안정성이 우수한 고품질의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조방법을 제공하고자 한다.

또한, 본 발명에서는 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 10~3000W의 마크네트론(1)과 마이크로파 용기(2) 내의 마이크로 파장을 균일하게 하기 위한 모드 교반기(3), 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위한 PID 방식 온도제어기(8), 마이크로파 용기(2)의 상단면에서 세 개의 구멍에 삽입된 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4), 응축기(5), 교반봉(6), 마이크로파 용기(2)의 하단면에 뚫린 한개의 구멍에 삽입된 초음파 팀(7), 반응물이 투입되는 파이렉스 용기(9) 및 용매 탱크(10)로 이루어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 합성하는 장치를 제공하는 것이다.

또한, 본 발명에서는 상기 방법으로부터 제조된 고품질의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명에서는 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 사용하여 제조된 광전도체를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 일견지에 의하면, 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 유기용매와 함께 균질하게 혼합하면서 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 10 ~ 3,000W의 마이크로파와 1 ~ 1,000kHz, 10 ~ 5,000W의 초음파 에너지를 적용하고 30~100°C의 온도에서 0.5~5시간동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 제조 방법이 제공된다.

본 발명의 다른 견지에 의하면, 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 100~3000W의 마크네트론(1)과 마이크로파 용기(2) 내의 마이크로 파장을 균일하게 하기 위한 모드 교반기(3), 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위한 PID 방식 온도제어기(8), 마이크로파 용기(2)의 상단면에서 세 개의 구멍에 삽입된 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4), 응축기(5), 교반봉(6), 마이크로파 용기(2)의 하단면에 뚫린 한개의 구멍에 삽입된 초음파 팀(7), 반응물이 투입되는 파이렉스 용기(9) 및 용매 탱크(10)로 이루어지고, 파이렉스 용기(9)내에서 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 유기용매와 함께 균질하게 혼합하면서 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 10 ~ 3,000W의 마이크로파와 1 ~ 1,000kHz, 10 ~ 5,000W의 초음파 에너지를 적용하고 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4) 및 PID 방식 온도제어기(8)를 이용하여 정밀하게 조절하면서 30~100°C의 온도에서 0.5~5시간동안 반응시켜 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 합성하는 것을 특징으로 하는 장치가 제공된다.

본 발명의 또 다른 견지에 의하면, 상기 방법으로부터 제조된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질이 제공된다.

본 발명의 또 다른 견지에 의하면, 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 사용하여 제조된 광전도체가 제공된다.

이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 마이크로파와 초음파를 이용하여 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 제조한다.

옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 유기용매와 함께 균질하게 혼합하면서 마이크로파를 적용하고 열을 가하여 반응시킨다.

본 발명에 사용되는 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 일반적으로 이 기술분야에 알려진 방법에 의해 제조된 것일 수 있다. 그 중 미국 특허 제4,971,877호의 1,3-디이미노이소인돌린과 테트라알콕시티탄을 사용하는 방법과 일본 논문 Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 1001-1005, 1995에서는 1,2-디시아노벤젠과 테트라부록시티탄을 사용하는 방법으로 두 종류의 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 합성할 수 있다. 전자의 경우는 일반적인 재래식 합성 장치를 사용하는 경우이며, 후자의 경우는 한국 특허 (출원번호: 제10-2003-0030726호)에서 언급한 마이크로파와 초음파를 이용한 합성 장치를 사용하여 옥시티타늄 프탈

로시아닌 크루드를 합성하는 경우이다. 더욱 상세히, 1,2-디시아노벤젠이나 1,3-디이미노이소인돌린을 주원료로하고 티타늄원으로는 테트라알콕시티탄을 사용하여 N-메틸피롤리돈이나 1-클로로나프탈렌 혹은 퀴놀린 용매하에서 160-200°C에서 0.1-12시간동안 재래식 혹은 마이크로파 합성 장치를 이용하여 반응시킨 후, 점제공정을 거쳐 합성된 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드가 사용될 수 있다.

상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 상온이하의 온도에서 산에 녹인 후 재결정된 것이나 혹은 건식 또는 습식 분쇄된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이때 산은 황산, 인산 또는 할로겐화카르복시산이 바람직하며, 재결정에 사용되는 용매로는 물, 지방족 및 방향족 알코올, 케톤, 에테르, 에스테르 또는 그 혼합용액이 바람직하다. 지방족 알코올로는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올이 바람직하며, 방향족 알코올로는 벤질알코올이 바람직하며, 케톤으로는 아세톤, 메틸에틸케톤, N-메틸피롤리돈, 테트라하이드로퓨란이 바람직하며, 에테르로는 에틸에테르, n-부틸에테르가 바람직하며, 에스테르로는 아세트산메틸 및 아세트산에틸이 바람직하다.

유기용매는 할로겐화벤젠, 할로겐화나프탈렌 또는 이들과 물의 혼합용액이 바람직하다. 보다 바람직하게 상기 유기용매는 물과 할로겐화벤젠 또는 할로겐화나프탈렌을 1:1 ~ 10:1로 혼합한 것이 사용된다. 이때 할로겐은 염소, 불소, 브롬 또는 요오드일 수 있으며 그 치환개수는 1-4가 바람직하다.

유기용매와 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 혼합비는 특별히 한정하지는 않으나 1:1 ~ 10:1의 비율로 혼합하는 것이 바람직하다.

마이크로파 적용시 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 10 ~ 3,000W으로 하는 것이 바람직하며, 만일 이러한 범위를 벗어나는 경우 정확한 온도 조절이 어려울 뿐만 아니라 마이크로파의 특성인 균일가열 및 부피발열 특성이 적절히 적용되지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 이때 반응시 온도는 30-100°C로 하며, 이 온도 범위를 벗어나는 경우, 결정이 완전히 감마-형으로 전이되지 못하고 소량의 베타-형 혹은 알파-형의 결정들이 남아 있음으로 인해 유기용제 속에서 혹은 고온에서 이미 형성된 감마-형 결정들이 보다 안정한 베타-형 혹은 알파-형의 결정으로 전이되는 문제가 발생할 수 있으며, 바람직한 온도는 50-70°C이다. 또한, 반응시간은 0.5-5시간이 바람직하며, 0.5시간미만인 경우 감마-형으로의 결정전이가 충분히 일어나지 못하며, 5시간을 넘는 경우 이미 형성된 감마-형의 결정들이 보다 안정한 베타-형 혹은 알파-형으로 다시 결정이 전이되는 문제가 발생할 수 있다. 바람직한 반응시간은 10분-5시간이다.

본 발명에 따라 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질은 예를들어, 다음과 같이 제조될 수 있다.

옥시티타늄 프탈로시아닌을 진한 황산에 녹인 후 2시간 동안 교반한다. 교반이 끝난 황산 용액을 얼음과 물의 혼합액에 부가하여 재결정시킨다. 재결정을 통해 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌은 여과를 통해 분리하여 여액의 pH가 중성이 될 때까지 물로 세척한다. 세척이 끝난 옥시티타늄 프탈로시아닌 케이크를 물과 클로로벤젠의 혼합용액에 분산하여 마이크로파 발생장치에서 60°C에서 1시간 동안 처리한다.

본 발명에 따른 장치는 도 3에 도시되어 있는바, 주파수 2.45GHz, 출력 3000W의 마크네트론(1)을 가진 합성 장치로서 마이크로파 용기(2) 내의 마이크로 파장을 균일하게 하기 위하여 모드 교반기(3)을 설치하였고, 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위하여 스테인레스강으로 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4) 및 PID 방식 온도제어기(8)를 설치하였다. 반응물의 열 효율을 높이기 위하여 분리형 삼구 파이렉스 용기(9)를 유리 셀유로 단열 시킨 후, 마이크로파 용기(2)의 중앙에 놓이도록 하였다. 또한, 마이크로파 용기의 상단면에 지름이 1cm 정도인 구멍을 세 개를 뚫어서 K형 열전대(4), 응축기(5) 및 교반봉(6)을 설치하였고, 하단면에 지름이 1cm 정도인 구멍을 한 개 뚫어서 초음파 톱(7)을 설치하였다. 용매탱크(10)에는 마이크로파에는 반응을 하지 않고 초음파 에너지를 파이렉스 용기내의 반응물로 전달해 줄 수 있는 물질인 데카린(decalin, decahydronaphthalene)을 채워둔다.

본 발명에 따른 합성 장치로 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 파이렉스 용기(9)내에서 유기용매와 함께 균질하게 혼합하면서 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 10 ~ 3,000W의 마이크로파와 1 ~ 1,000kHz, 10 ~ 5,000W의 초음파 에너지를 적용하고 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4) 및 PID 방식 온도제어기(8)를 이용하여 정밀하게 조절하면서 30-100°C의 온도에서 0.5-5시간동안 반응시켜 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 합성한다. 마이크로파 처리가 완료되면 여과하고 메탄올로 세척한 후 건조기에서 건조한다.

이렇게 마이크로파와 초음파 에너지를 이용해 합성된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 X-선 회절 패턴을 보면 브래브 각(2Theta)이 $26.1 \pm 0.2^\circ$ 의 위치에 피크가 전혀 없음을 알 수 있다(도 4 ~ 6 및 12 참조). 이는 결정이 모두 완전한 감마-형으로 전이되었다는 것을 의미한다. 일자의 크기도 투사전자 현미경사진을 통해 알 수 있듯이 마이크로파와 초음파를 사용한 경우가 현저히 작고 균일하므로 전하발생층 코팅액 제조 시 분산시간을 단축할 수 있도록 함으로써 생산성을 증대시킬 수 있다(도 14, 15 참조).

이와 같이 본 발명의 방법으로 제조된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질은 브래그각 $7.2 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $11.7 \pm 0.2^\circ$, $12.7 \pm 0.2^\circ$, $13.4 \pm 0.2^\circ$, $14.1 \pm 0.2^\circ$, $14.8 \pm 0.2^\circ$, $18.0 \pm 0.2^\circ$, $18.4 \pm 0.2^\circ$, $22.3 \pm 0.2^\circ$, $23.4 \pm 0.2^\circ$, $24.1 \pm 0.2^\circ$, $24.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $27.2 \pm 0.2^\circ$ 에서 X-선 회절 특성 피크를 갖는다.

상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질은 광전도체, 특히 유기광전도체를 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

이하에서 본 발명을 실시예와 비교예를 통하여 더욱 상세히 설명하나 본 발명이 이들 예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1(옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 합성)

합성예 1

본 발명의 합성 장치를 이용하여 파이렉스 용기(9)에 1,2-디시아노벤젠 51.26g, 요소 12.14g, 테트라부특시티탄 34.38g, 노나놀 100g를 넣고 마이크로파와 28kHz, 250W의 초음파 에너지를 적용하여 160~170°C에서 0.1~6시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 옥시티타늄 프탈로시아닌을 합성하였다. 반응 중 반응 물의 온도 조절은 PID 방식 온도제어기(8)로 ± 1°C의 오차 범위에서 정밀하게 조절하였고 이에 따라 마이크로파의 출력이 10~3000W의 범위에서 조절되며, 마이크로파와 초음파 에너지는 반응의 초기부터 함께 사용하였다. 이렇게 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 X-선 회절패턴을 [도 1]에 나타내었다.

합성예 2

재래식 합성 장치를 이용하여 파이렉스 용기에 1,3-디이미노이소인돌린 12.5g, 테트라부특시티탄 29.31g, 퀴놀린 100g를 넣고 170~180°C에서 0.1~6시간 동안 반응물을 균일하게 교반시켜 옥시티타늄 프탈로시아닌을 합성하였다. 이렇게 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 X-선 회절패턴을 [도 2]에 나타내었다.

실시예 2

비이커에 97%황산 300g을 계량하여 담고 교반하였다. 황산의 온도가 10°C이하가 되면 온도를 유지하면서 실시예 1의 합성예 2에 의해 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드 10g을 서서히 녹인 후 2시간 동안 교반하였다. 교반이 완료된 황산용액을 열용기에 서서히 부가하여 옥시티타늄 프탈로시아닌을 재결정시키고 여과하여 옥시티타늄 프탈로시아닌을 분리하고 여액의 pH가 중성이 될 때까지 물로 세척하였다. 세척이 완료된 옥시티타늄 프탈로시아닌 케이크를 클로로벤젠 100ml와 물 100ml(케이크에 함유된 물 포함)의 혼합용액에 부가한 후 마이크로파 발생장치에 넣었다. 마이크로파 발생장치에서 PID온도 조절기를 이용하여 30분 동안 50°C로 가열하고 50°C에서 1시간 동안 교반한 후 상온으로 식혔다. 상온으로 식힌 반응물을 여과하여 옥시티타늄 프탈로시아닌을 분리하고 메탄올로 세척하였다. 세척이 완료된 옥시티타늄 프탈로시아닌을 건조기에서 건조하여 9.8g의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 얻었다. 이렇게 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴을 [도 4]에 나타내었다.

옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절 패턴은 다음과 같은 조건하에서 측정하였다.

X-선 전구: Cu

Cu K-알파 파장(Å): 1.54056

전압(kV): 40.0

전류(mA): 100.0

출발 각(* 2Theta): 5.00

정지 각(* 2Theta): 45.00

스테핑 각(* 2Theta): 0.020

또한 본 발명에 따른 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 전자 현미경 사진(30,000배)은 [도 14]과 같다.

실시예 3

실시예 2에서 마이크로파 처리 온도를 60°C로 한 것 외에는 실시예 2와 동일하게 실시하였다. 건조 후 9.8g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 5]에 나타내었다.

실시예 4

실시예 2에서 마이크로파 처리 온도를 70°C로 한 것 외에는 실시예 2와 동일하게 실시하였다. 건조 후 9.8g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 6]에 나타내었다.

비교예 1

실시예 2에서 마이크로파를 사용하지 않고 재래식 열원인 자석식 가열교반기를 사용한 외에는 실시예 2와 동일하게 실시하였다. 건조 후 9.8g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 7]에 나타내었다. 또한, 이렇게 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 전자 현미경 사진(30,000배)은 [도 15]와 같다.

비교예 2

실시예 3에서 마이크로파를 사용하지 않고 재래식 열원인 자석식 가열교반기를 사용한 외에는 실시예 3과

동일하게 실시하였다. 건조 후 9.8g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 8]에 나타내었다.

비교예 3

실시예 4에서 마이크로파를 사용하지 않고 재래식 열원인 자석식 가열교반기를 사용한 외에는 실시예 4와 동일하게 실시하였다. 건조 후 9.8g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 9]에 나타내었다.

실시예 5

실시예 3에서 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 5g을 20g의 테트라하이드로퓨란에 분산시키고 5일간 방치한 후 여과하여 건조하였다. 건조된 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절패턴을 [도 10]에 나타내었으며 여전히 감마-형의 결정형을 유지하고 있음을 알 수 있다.

비교예 4

비교예 2에서 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 5g을 20g의 테트라하이드로퓨란에 분산시키고 5일간 방치한 후 여과하여 건조하였다. 건조된 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절패턴을 [도 11]에 나타내었으며 모든 결정이 감마-형에서 베타-형으로 완전히 전환되었음을 알 수 있다.

실시예 6

실시예 2에서 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 실시예 1의 합성 예 1에서 얻어진 것으로 사용한 것 외에는 실시예 2와 동일하게 실시하였다. 건조 후 9.8g의 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻었으며 그 X-선 회절패턴을 [도 12]에 나타내었다.

실시예 7

실시예 6에서 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 5g을 20g의 테트라하이드로퓨란에 분산시키고 5일간 방치한 후 여과하여 건조하였다. 건조된 옥시티타늄 프탈로시아닌의 X-선 회절패턴을 [도 13]에 나타내었으며 여전히 감마-형의 결정형을 유지하고 있음을 알 수 있다.

X-선 회절패턴의 분석결과

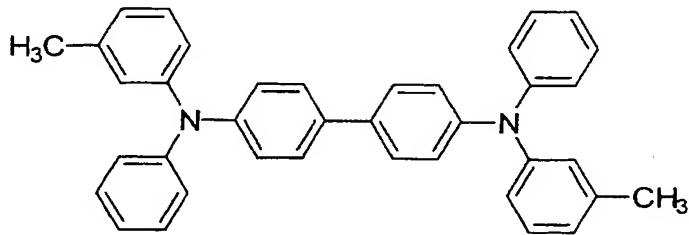
본 발명 장치를 이용해 합성된 실시예 1의 합성 예 1의 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 X-선 회절 패턴을 보면 브래브 각(2Theta) $27.2 \pm 0.2^\circ$ 의 위치에서만 피크가 존재하는 새로운 결정형의 크루드를 나타낸다(도 1 참조). 반면 재래식 합성 장치를 이용해 합성된 실시예 1의 합성 예 2의 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 X-선 회절 패턴은 전형적인 베타-형의 크루드를 나타낸다(도 2 참조). 이는 본 발명 장치를 이용한 경우와 재래식 합성 장치를 이용한 경우 합성된 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드가 서로 다른 결정형을 나타낸다는 것을 의미하며 본 발명 장치에 의해 합성된 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드의 경우 감마-형의 특징을 나타내는 $27.2 \pm 0.2^\circ$ 의 위치에서만 피크가 존재하므로 후처리 가공공정 후 베타-형의 피크를 전혀 가지지 않으므로 결정안정성이 매우 우수하다. 또한, 본 발명 장치를 이용해 합성된 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질의 X-선 회절 패턴을 보면 브래브각(2Theta)이 $26.1 \pm 0.2^\circ$ 의 위치에 피크가 전혀 없음을 알 수 있다(도 4 ~ 6 및 12 참조). 이는 결정이 모두 완전한 감마-형으로 전이되었다는 것을 의미한다. 반면에 재래식 방법으로 처리하여 만들어진 옥시티타늄 프탈로시아닌의 경우 브래브 각(2Theta)이 $26.1 \pm 0.2^\circ$ 의 위치에 뚜렷한 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다(도 7 ~ 9 참조, 원내가 베타-형 특성 피크). 이는 결정이 완전한 감마-형이 아니라 베타-형의 결정을 아직 가지고 있다는 것을 알 수 있으며 베타-형 피크의 세기는 온도가 증가함에 따라 세지는 경향을 보인다. 따라서 재래식 열원으로 후처리 할 경우 온도에 상당히 민감하다는 것을 알 수 있으며 더욱이 50도의 낮은 온도에서도 베타-형 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 반면, 마이크로파를 이용한 경우 베타-형 특성피크가 전혀 없는 완전한 감마-형의 결정임을 알 수 있으며 온도에 영향이 거의 없다는 것을 알 수 있다. 또한 피크의 세기 또한 재래식 열원을 사용한 경우보다 마이크로파를 사용한 경우가 현저히 세다는 것을 알 수 있다. 베타-형 결정이 전혀 없는 완전한 감마-형의 결정형이므로 마이크로파를 사용한 옥시티타늄 프탈로시아닌은 유기용제에 대한 결정안정성 또한 우수하다. 재래식 열원을 사용한 옥시티타늄 프탈로시아닌은 베타-형 결정이 남아있으므로 유기용제 및 온도에 따른 결정안정성이 떨어지며 보다 안정한 베타-형 결정으로 쉽게 전이되게 된다.

광전도 드럼의 전사사진 특성의 측정 시험 1

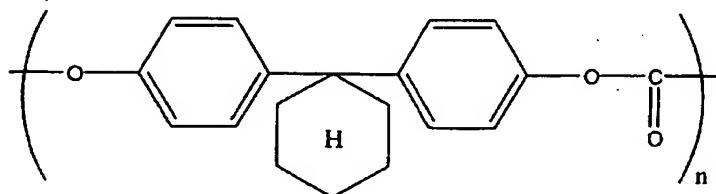
실시예 2에서 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌 2.0g을 폴리비닐부틸알 1.0g, 테트라하이드로퓨란 40g, 지름 1mm인 유리구 110g과 함께 도료분산기에서 5시간동안 분산시킨 후 테트라하이드로퓨란 150g을 추가하여 10분간 추가 분산하여 전하발생층 코팅액을 준비하였다. 산화막처리된 알루미늄 드럼의 표면에 준비된 전하발생층 코팅액을 $0.2 \mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후 120°C 의 건조기에서 5분간 건조하였다.

200g의 모노클로로벤젠에 N,N'-비스(3-메틸페닐)-N,N'-디페닐벤자碇(화학식 2) 25g과 폴리(4,4-시클로헥실리덴디페닐렌 카보네이트)(화학식 3) 25g를 각각 녹여 전하수송층 코팅액을 준비하였다.

화학식 2



화학식 3



준비된 전하수송층 코팅액은 전하수송층 코팅액은 전하발생층이 코팅된 알루미늄드럼에 다시 코팅하여 120의 건조기에서 30분간 건조하여 20μm의 전하수송층이 형성되도록하여 광전도 드럼을 제조하였다.

상기와 같이 준비된 광전도 드럼의 전사사진 특성들은 하기와 같은 항목들을 분석기 PDT-2000 (Quality Engineering Associates Inc, USA)을 사용하여 측정하였으며 그 결과는 아래 [표 1]에 나타내었다.

1)초기표면전위 (VDDP)

광전도 드럼을 -6.0kV의 코로나 대전기를 이용하여 대전시켰을 때 광전도 드럼 표면에 발생된 전위를 측정하였다.

2)암감쇠 (DD5)

광전도 드럼의 표면을 -700V로 대전시킨 후 3초 후(DD5) 드럼 표면의 전위 변화를 측정하고 초기표면전위에 대한 백분율로 표시하였다.

즉, $DD5 = (3\text{초 후 표면전위}/\text{초기표면전위}) \times 100 (\%)$

3)감도 (E50%)

광전도 드럼의 표면을 -700V로 대전시킨 후 파장이 780nm인 단색광에 드럼 표면을 노출 시켰을 때 드럼 표면의 전위가 초기 드럼 표면의 전위의 50%에 해당하는 전위로 되기위해 필요한 단색광의 세기를 측정하였다.

4)최종전위(VF)

드럼표면을 -700V로 대전시킨 후 파장이 780nm이고 세기가 13 J/m²인 단색광에 노출시켰을 때 표면전위를 측정하였다.

광전도 드럼의 전사사진 특성의 측정 시험 2 ~ 6

실시예 3 ~ 7에서 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌을 사용한 것 외에는 상기 시험 1과 동일하게 실시하였으며 그 결과는 아래 [표 1]에 나타내었다.

광전도 드럼의 전사사진 특성의 측정 시험 7 ~ 10

비교예 1 ~ 4에서 얻어진 옥시티타늄 프탈로시아닌을 사용한 것 외에는 적용 실시예 1과 동일하게 실시

하였으며 그 결과는 아래 [표 1]에 나타내었다.

[표 1] 전자사진 특성 측정 결과

| 시험 | 전하발생률질 | VDDP (V) | DD5 (%) | E50% (J/cm ²) | VF (V) |
|----|--------|----------|---------|------------------------------|--------|
| 1 | 실시예 2 | -713 | 95.4 | 0.100 | -48 |
| 2 | 실시예 3 | -718 | 95.6 | 0.102 | -49 |
| 3 | 실시예 4 | -713 | 95.7 | 0.100 | -44 |
| 4 | 실시예 5 | -691 | 92.3 | 0.102 | -50 |
| 5 | 실시예 6 | -750 | 96.8 | 0.086 | -32 |
| 6 | 실시예 7 | -721 | 95.1 | 0.095 | -45 |
| 7 | 비교예 1 | -689 | 91.5 | 0.130 | -56 |
| 8 | 비교예 2 | -691 | 91.5 | 0.125 | -51 |
| 9 | 비교예 3 | -687 | 91.4 | 0.129 | -68 |
| 10 | 비교예 4 | -531 | 70.5 | 0.398 | -53 |

발명의 효과

이상에서 상술한 바와 같이 본 발명은 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생률질을 제조하기 위해 $27.2 \pm 0.2^\circ$ 의 위치에서만 피크가 존재하는 새로운 결정형의 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 합성하고 이를 후처리 가공함에 있어서 마이크로파와 초음파를 적용함으로써 완전한 감마-형 옥시티타늄 프탈로시아닌을 얻을 수 있도록 하여 유기용제나 온도에 대한 결정안정성을 획기적으로 개선하고 따라서 기존의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생률질의 문제점인 전하발생층 코팅액 제조 후의 취약한 보관성 문제를 해결할 수 있다. 또한 보다 작고 균일한 입자들을 얻을 수 있도록 하여 전하발생층 코팅액 제조시 공정시간을 단축하여 향상된 생산성을 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 유기용매와 함께 균질하게 혼합하면서 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 10 ~ 3,000W의 마이크로파와 1 ~ 1,000kHz, 10 ~ 5,000W의 초음파 에너지를 적용하고 30-100°C의 온도에서 0.5-5시간동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생률질의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 상온이하의 온도에서 산에 녹인 후 재결정된 것이나 혹은 건식 또는 습식 분쇄된 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 산은 황산, 인산 또는 할로겐화카르복시산인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서, 재결정에 사용되는 용매는 물, 지방족 알코올, 방향족 알코올, 케톤, 에테르, 에스테르 또는 그 혼합용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 유기용매는 할로겐화벤젠, 할로겐화나프탈렌 또는 이들과 물의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 할로겐으로는 염소, 불소, 브롬 또는 요오드로 하고 그 치환개수는 1-4개인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 반응은 50-70°C의 온도에서 행해짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 반응은 10분-5시간동안 행해짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서, 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 브래그각 $27.2 \pm 0.2^\circ$ 에서만 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 10~3,000W의 마크네트론(1)과 마이크로파 용기(2) 내의 마이크로 파장을 균일하게 하기 위한 모드 교반기(3), 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위한 PID 방식 온도제어기(8), 마이크로파 용기(2)의 상단면에서 세 개의 구멍에 삽입된 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4), 응축기(5), 교반봉(6), 마이크로파 용기(2)의 하단면에 뚫린 한개의 구멍에 삽입된 초음파 톱(7), 반응물이 투입되는 파이렉스 용기(9) 및 용매 탱크(10)로 이루어지고, 파이렉스 용기(9)내에서 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드를 유기용매와 함께 균질하게 혼합하면서 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 10 ~ 3,000W의 마이크로파와 1 ~ 1,000KHz, 10 ~ 5,000W의 초음파 에너지를 적용하고 마이크로파 차폐된 K형 열전대(4) 및 PID 방식 온도제어기(8)를 이용하여 정밀하게 조절하면서 30~100°C의 온도에서 0.5~5시간 동안 반응시켜 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 형성하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 상온이하의 온도에서 산에 녹인 후 재결정된 것이나 혹은 건식 또는 습식 분쇄된 것임을 특징으로 하는 장치.

청구항 12

제 11항에 있어서, 상기 산은 황산, 인산 또는 할로겐화카르복시산인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 13

제 11항에 있어서, 재결정에 사용되는 용매는 물, 지방족 알코올, 방향족 알코올, 케톤, 에테르, 에스테르 또는 그 혼합용액인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 14

제 10항에 있어서, 상기 유기용매는 할로겐화벤젠, 할로겐화나프탈렌 또는 이들과 물의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 15

제 14항에 있어서, 할로겐으로는 염소, 불소, 브롬 또는 요오드로 하고 그 치환개수는 1~4개인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 16

제 10항에 있어서, 상기 반응은 50~70°C의 온도에서 행해짐을 특징으로 하는 장치.

청구항 17

제 10항에 있어서, 상기 반응은 10분~5시간동안 행해짐을 특징으로 하는 장치.

청구항 18

제 10항에 있어서, 옥시티타늄 프탈로시아닌 크루드는 브래그각 $27.2 \pm 0.2^\circ$ 에서만 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것임을 특징으로 하는 장치.

청구항 19

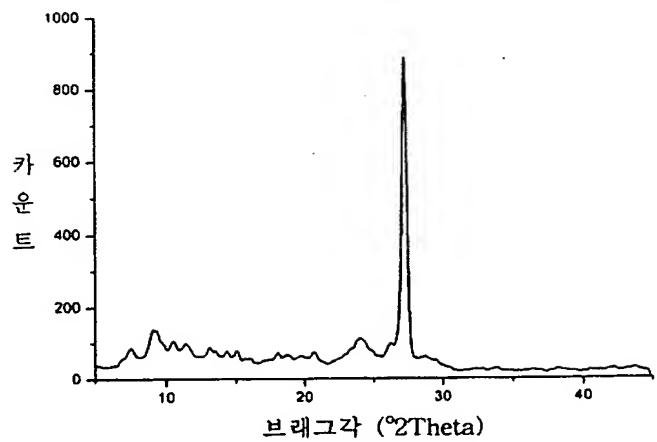
제 1항의 방법에 의해 제조되며, 브래그각 $7.2 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $11.7 \pm 0.2^\circ$, $12.7 \pm 0.2^\circ$, $13.4 \pm 0.2^\circ$, $14.1 \pm 0.2^\circ$, $14.8 \pm 0.2^\circ$, $18.0 \pm 0.2^\circ$, $18.4 \pm 0.2^\circ$, $22.3 \pm 0.2^\circ$, $23.4 \pm 0.2^\circ$, $24.1 \pm 0.2^\circ$, $24.5 \pm 0.2^\circ$ 및 $27.2 \pm 0.2^\circ$ 에서 X-선 회절 특성 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질.

청구항 20

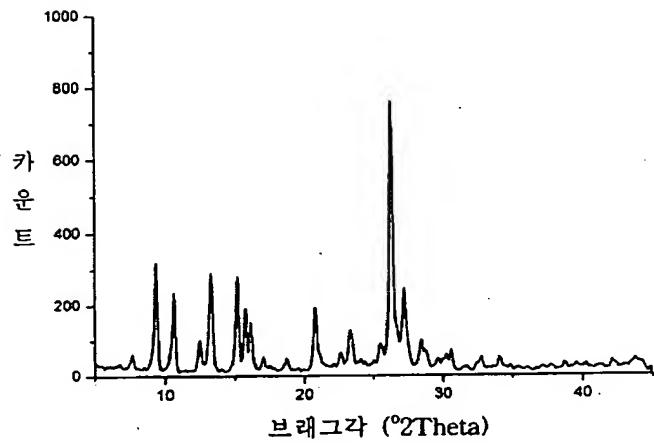
제 19항의 옥시티타늄 프탈로시아닌 전하발생물질을 사용하여 제조된 광전도체.

도면

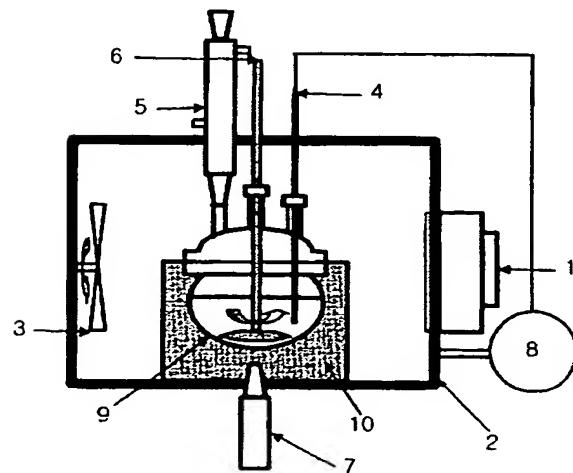
도면 1



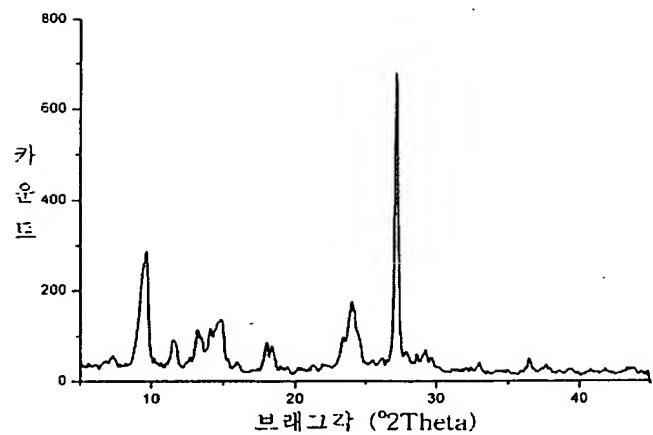
도면 2



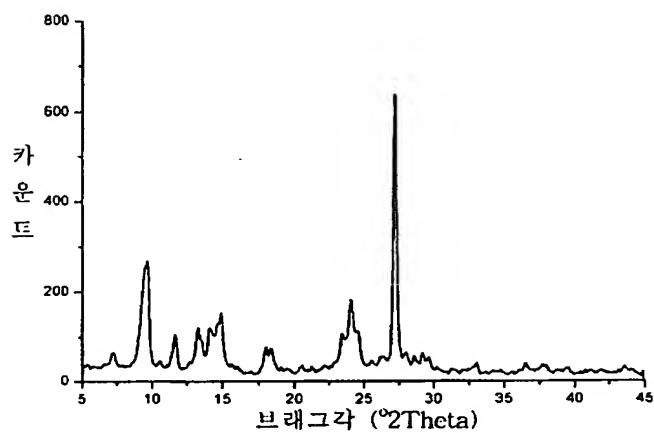
도면 3



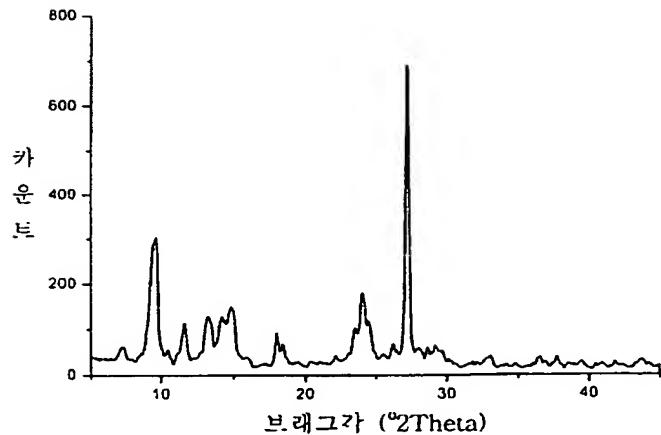
도면4



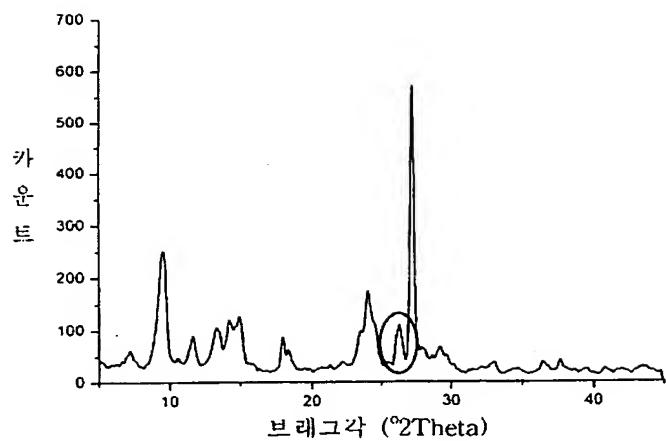
도면5



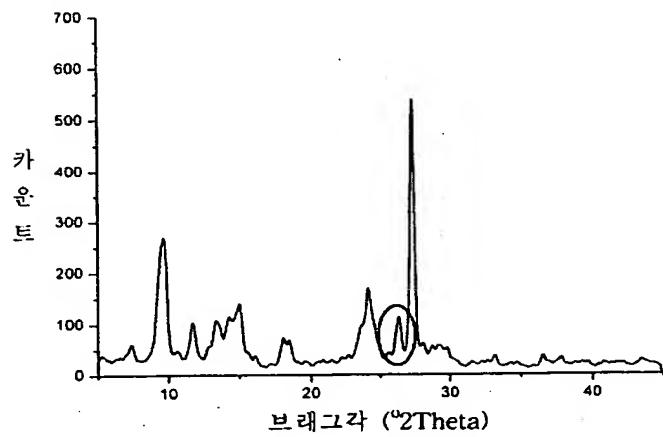
도면6



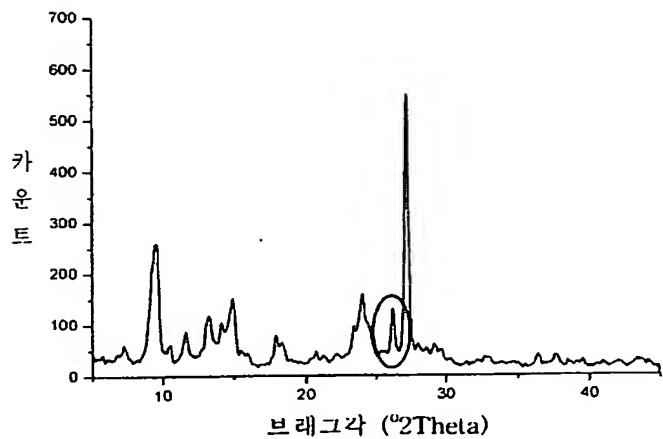
도면7



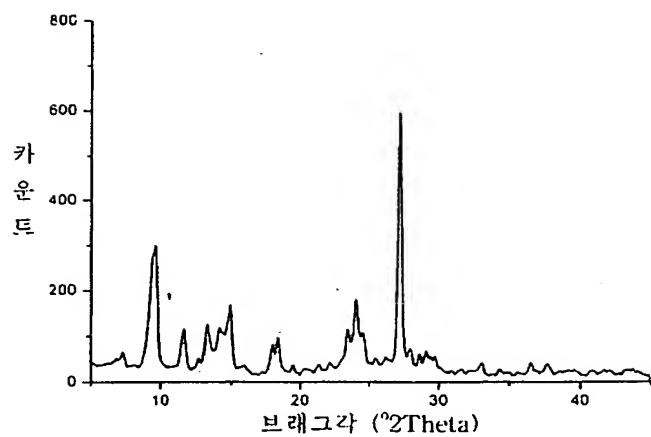
도면8



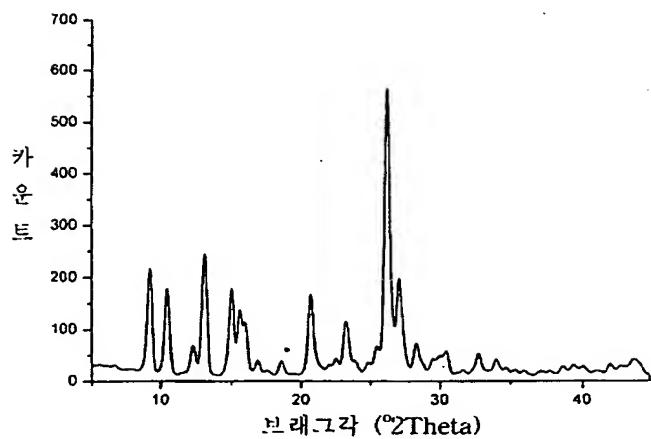
도면9



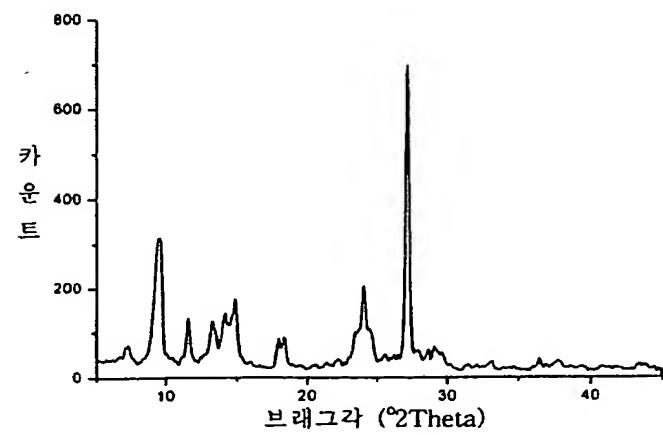
도면 10



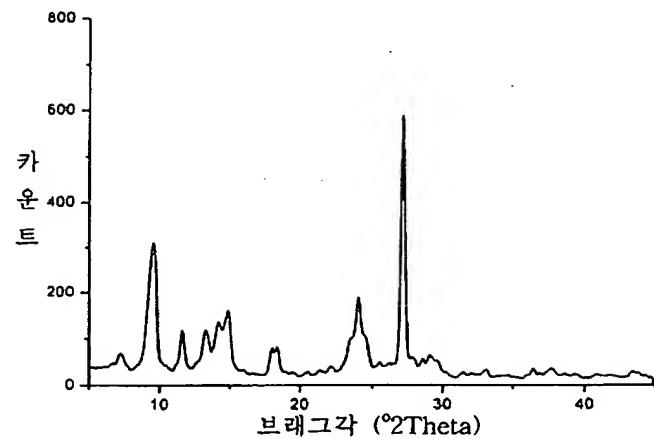
도면 11



도면 12



도면 13



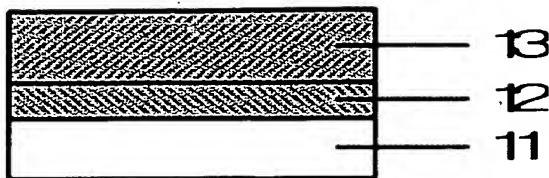
도면 14



도면 15



도면 16



(19) Korea Intellectual Property Office (KR)

(12) Open Patent Official Report (A)

**(51) Int. Cl.⁷
G03G 5/04**

**(11) Publication No 2003-0086509
(43) Publication Date 10/11/2003**

(21) Application Number 10-2003-0070060

(22) Application Date 08/10/2003

(71) Applicant PHTHALOS (Corporation)

(72) Inventor J. H. Kyuen

K. S. JUENG

W. H. SON

S. S. PARK

J. P. KO

H. S. JUENG

(74) Representative C&S

Inspection Demand:

Existing

(54) A Equipment and Manufacturing Process of Oxy-Titanium Phthalocyanine's charge generation

Summary

This invention is about Equipment and manufacturing of the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine, Oxy-Titanium Phthalocyanine crde was dissolved in organic solvent, then apply supersonic wave(10~5000W) & Microwave(10~3000W, output wave : 0.1~100GHz) to it , react for 05~5hr at 30~100°C and this equipment is constructed of them(Magnetron, Microwave vessel, Mode Stirring, K-type thermometer, Condenser, Stirring rod, Microwave Tip, PID type thermal controller, Pyrex vessel, Solvent Tank).

According to this invention, we are able to product the high quality electric charge substance of Oxy-Titanium phthalocyanine(suprrior to stability).

Representative Figure

figure 2

Index word

Oxy-Titanium Phthalocyanine, Microwave, Supersonic Wave, Charge generation.

A detailed statement

The simple description of a sketch

Pic. 1- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from Experiment Example1 in the operating eq.1

Pic. 2- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from Experiment Example 1 in the operating eq.1

Pic 3- Microwave producer for the invention.

Pic. 4- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the operating eq.2.

Pic. 5- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the operating eq.3

Pic. 6- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the operating eq.4

Pic. 7- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the comparing eq.1 (In a circle is feature peak for β -type Oxy-

Titanium Phthalocyanine)

Pic. 8- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the comparing eq.2(In a circle is feature peak for β -type Oxy-Titanium Phthalocyanine)

Pic. 9- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the comparing eq.3(In a circle is feature peak for β -type Oxy-Titanium Phthalocyanine)

Pic. 10- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the operating eq.5

Pic. 11- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the comparing eq.4

Pic. 12- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the operating eq.6

Pic. 13- X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the operating eq.5

Pic. 14- Transmission – microscope photo(x30,000) of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the operating eq.2

Pic. 15- Transmission – microscope photo(x30,000) of Oxy-Titanium Phthalocyanine from the comparing eq.2

Pic. 16- Cross-section of Photo-electricity conductor drum for estimating Oxy-Titanium Phthalocyanine's electrical-feature

* Description for the main sign of sketch

| | |
|--|----------------------------------|
| 1 -- Magnetron | 2 -- Microwave vessel |
| 3 -- Mode Stirring | 4 -- K-type thermometer |
| 5 -- Condenser | 6 -- Stirring rod |
| 7 -- Microwave Tip | 8 -- PID type thermal controller |
| 9 -- Pyrex vessel | 10 – Solvent Tank |
| 11 -- Aluminum drum settled by oxidization | |
| 12 -- Charge-generation layer | |
| 13 -- Charge-transfer layer | |

The detailed description of invention

Invention Objective

The invention technology and the traditional technology of the sphere

This invention is about Equipment and manufacturing of the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine, in detail, use of microwave & supersonic wave, manufacturing/equipment of the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine of obtained the higf-sensitivity

The photo-conductor which have the high photosensitivity on the field of visible ray, are extensively used a duplicator and printer. This photo-conductor was used that photo-layer which is main component as selenium, Zinc oxide, Sulfide cadmium and other inorganic electric charge substance, is spread on the conductivity materials. However, this inorganic electric charge substance are not satisfied for the photo-sensitivity, thermal stability, water-resisting, durability and other properties required for duplicator and printer. For example, photo-conductivity used by Sulfide cadmium is inferior for water-resisting and durability, photo-conductivity used by Zinc oxide has a problem for durability and also photo-conductivity used by selenium and Sulfide cadmium have the defect for limited producing and handling those.

To solve these problems of inorganic electric charge substance, various studies are going on. Among much inorganic electric charge substance, Oxy-Titanium Phthalocyanine is widely used for excellent durability and superior thermal stability.

For solving the problem is making a special study. Among organic electric charge substance, Oxy-Titanium Phthalocyanine has the high the photosensitivity, endurance, and thermal-stability.

Those crystal-form have existence in now, be typical of them are α -type(B-Type or II-Type), β -Type(A-Type or I-Type), m-type(C-Type or III-Type) and γ - Type (D-Type or IV-Type).Among electric charge substances, γ - Type is widely used. The electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine is changed by X-ray diffraction, protecting. This method (classify about the X-ray diffraction) protected against other company.

In USA patent no. 5,164,493, after the composed Oxy-Titanium Phthalocyanine crude melt with mixed solution Tri-fluoro-acetic acid and dichloromethane, is crystallizing in the methanol and water solution and is giving producing method the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine which have the x-ray diffraction peak at Bragg angle $7.2 \pm 0.2^\circ$, $8.9 \pm 0.2^\circ$, $14.3 \pm 0.2^\circ$, $18.0 \pm 0.2^\circ$, $23.9 \pm 0.2^\circ$, $25.6 \pm 0.2^\circ$, $27.3 \pm 0.2^\circ$, $28.8 \pm 0.2^\circ$, $29.4 \pm 0.2^\circ$ and $36.4 \pm 0.2^\circ$. However, this process is using Tri-fluoro-acetic acid and makes a great quantity of harmfulness gas and hard handling process phase is involved in and Tri-fluoro-acetic acid is expensive and it is cons for high product cost.

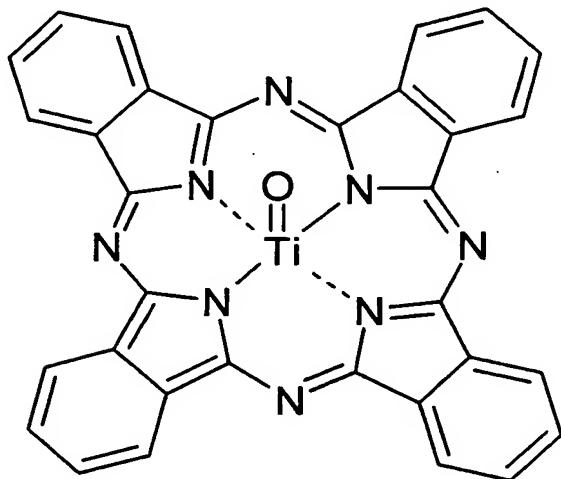
In USA patent no. 5,252,417, using sulphuric acid which are less expensive than Tri-fluoro-acetic acid, is giving producing method the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine which have the x-ray diffraction peak at Bragg angle $7.2 \pm 0.2^\circ$, $9.1 \pm 0.2^\circ$, $11.2 \pm 0.2^\circ$, $13.5 \pm 0.2^\circ$, $14.4 \pm 0.2^\circ$, $24.0 \pm 0.2^\circ$, $27.2 \pm 0.2^\circ$ 및 $28.8 \pm 0.2^\circ$. In this method, after Oxy-Titanium Phthalocyanine crude melt with large strong sulphuric acid (30~50 times vs. crude wt.), crystallize in the methanol and water solution. This method is used a large quantity sulphuric acid and neutralizing cost is too much and for that viscosity is going up because of melting crude at normal temp., there is limit for decreasing the consuming volume of sulphuric acid.

In USA patent no. 5,786,121, as composing Penta-fluoro-propionic acid with hydrogenated alkane or hydrogenated aromatic compound, adding aliphatic compound or aroma-sulfuric acid as additives, dissolving Oxy-Titanium Phthalocyanine crude, crystallizing in the methanol and water solution, is giving producing method the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine. This process is using Penta-fluoro-propionic acid and makes a great quantity of harmfulness gas more over Tri-fluoro-acetic acid process and hard handling raw materials is used, cost is high and product cost is high and the risk ness of process is high

In USA patent no. 5,132,197 shows the characteristics X-ray diffraction pattern of Oxy-Titanium Phthalocyanine at Bragg angles 9.0, 14.2, 23.9 and 27.1, In USA patent no. 5,194,354 reserved at Bragg angles 7.2, 14.2, 24.0 and 27.2, or 7.4, 10.9 and 17.9, or 7.6, 9.7, 12.7, 16.2 and 26.4, or 8.5 & 10.2, In USA patent no. 5,298,353 Bragg angles 9.0, 14.2, 23.9 and 27.1, or 7.4, 9.2, 10.4, 11.6, 13.0, 14.3, 15.0, 15.5, 23.4, 24.1, 26.2 and 27.2, In USA patent no. 5,593,805 Bragg angles 7.4, 10.2, 12.5, 15.0, 16.3, 18.3, 22.4, 24.2, 25.2 and 28.5, In USA patent no. 4,728,592 Bragg angles 7.6, 10.2, 12.6, 13.2, 15.1, 16.2, 17.2, 18.3, 22.5, 24.2, 25.3, 28.6, 29.3 and 31.5, In USA patent 5,252,417 Bragg angles 9.5, 14.3, 18.0, 24.0 and 27.2, In USA patent no. 5,567,559 Bragg angles 7.5, 9.3, 13.6, 14.3, 17.9, 24.0, 27.2 and 29.1 or 7.4, 9.5, 11.6, 13.6, 14.3, 17.9, 24.0, 27.2 and 29.1, In USA patent no. 6,284,420 Bragg angles 7.3, 9.4, 14.0, 24.1, 25.7, 27.2 and 28.5, In USA patent no. 4,898,799 Bragg angles 9.5, 11.7, 15.0, 23.5, 24.1 and 27.3, In USA patent no. 4,994,339 Bragg angles 9.6, 11.7, 24.1 and 25.2, In USA patent no. 5,039,586 Bragg angles 6.8, 9.5, 11.5, 13.4, 18.0, 24.1 and 27.3, In USA patent no. 4,664,997 Bragg angles 9.3, 10.6, 13.2, 15.1, 15.7, 16.1, 20.8, 23.3, 26.3 and 27.1, In USA patent no. 5,213,929 Bragg angles 7.4, 22.3, 24.1, 25.3, 27.3 and 28.5, In USA patent no. 5,972,551 Bragg angles 7.4, 9.4, 9.7 and 27.3 In USA patent no. 6,447,965 Bragg angles 7.3, 9.4, 9.6, 11.6, 13.3, 17.9, 24.1 and 27.2. In USA patent no. 5,350,844 Bragg angles 6.8, 9.2, 10.4, 12.3, 13.1, 15.0, 15.6, 16.0, 20.6, 23.2, 25.3, 26.2, 26.5 and 27.1. The electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine by method of this invention shows Bragg angle 7.2, 9.6, 11.7, 12.7, 13.4, 14.1, 14.8, 18.0, 18.4, 22.3, 24.1 and 27.2, showing strong peaks at 27.2, and showing second strong peaks at 9.6.

Oxy-Titanium Phthalocyanine is composed with 1,2-dicyano-benzene or 1,3-di-imino-iso-indole for main raw materials and Titanium-tetrachloride or Tetra-alkoxy-titanium for Titanium under N-methyl-pyrrole, 1-chloronaphthalene or quiniline at 160-200°C, for 6-12hrs and pass by the refining process. This composed matter is crude, we called, There are method for using 1,2-dicyano-benzene and Titanium-tetrachloride in the Japan patent no. 62-256865, for using 1,3-di-imino-iso-indole and Tetra-alkoxy-titanium in the USA patent no. 4,971,877, for using 1,2- dicyano-benzene Tetra-butoxytitanium in Japan Thesis Bull. Chem. Soc. Japan. 68, 1001-1005, (1995). These Oxy-Titanium Phthalocyanine crude are big particle and Electrophotography property are poor so that not used for an electric charge substance. Consequently, as going through an adequate after-handling process, it is used as an electric charge substance that has high photosensitivity. The structural formula of Oxy-Titanium Phthalocyanine is chemical formula 1.

Chemical formula 1



A representative later-process for oxy-Titanium Phthalocyanine is that High H₂SO₄/Excess halide-carboxyacid was mixed with oxy-Titanium Phthalocyanine crude, re-crystallizing in water/organic solvent, then handling with solvent of halo-benzene, halo-naphthalene. In USA patent no 5,164,493's method of using High H₂SO₄ & chlorobenzene, In USA patent no 5,252,417's method of using tri-fluoroacetic acid & chloro-benzene, In USA patent no 6,521,387's method using High H₂SO₄ & 1,2-dichloroethane, In USA patent no 5,773,184's difluoride-acetic acid or dichloride-acetic acid.

The invention to achieve technical subject

For solving the problem of weak crystal-stability & temp sensitiveness, using microwave, composing oxy-titanium phthalocyanine in only existing peaks 27.2±0.2, and then later-processing.

This invention are using magnetron to equalize the microwave in microwave vessel and a 0.1-100GHz output frequency, 100-3000W

output frequency, using PID type temp controller, condenser, microwave Tip, Pyrex vessel and solvent Tank to measure/control the reaction materials.

The present invention also provides electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine .

The present invention also provides electric photo-conductor of Oxy-Titanium Phthalocyanine .

The composition and function of invention

Following the invention, Apply microwave 0.1-100GHz frequency, 100-3000W output frequency & supersonic wave 1 ~ 1,000kHz, 10 ~ 5,000W to oxy-Titanium Phthalocyanine crude, then homogenize with organic solvent, react for 0.5~5hr at 30-100°C.

Other view for invention, also provides electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine.

Other view for invention, also provides electric photo-conductor of Oxy-Titanium Phthalocyanine.

In detail,

This invention makes electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine from use of microwave & supersonic wave.

Oxy-Titanium Phthalocyanine crude is mixed with organic solvent, applying microwave, and heating.

Useable Oxy-Titanium Phthalocyanine crude is normal. Application In USA patent no 4,971,877 shows the method of using 1,3-di-imino-iso-indole and Tetra-alkoxy-titanium, Japan thesis (Bull. Chem. Soc. Japan, 68, 1001-1005, 1995) shows the method of using 1,2-dicyano-benzene, Tetra-butoxytitanium. The Former method is such a for conventional equipment, the other method is such a using Korea patent 10-2003-0030726's synthesis equipment (use of microwave, supersonic wave).

In detail, Oxy-Titanium Phthalocyanine is composed with 1,2-dicyano-benzene or 1,3-di-imino-iso-indole for main raw materials and Titanium-tetrachloride or Tetra-alkoxy-titanium for Titanium under N-methyl-pyrrole, 1-chloronaphthalene or quiniline at 160-200°C, for 0.1-12hrs and pass by the refining process. Use of below is desirable. 1st, Using re-crystallized crude, 2nd, crushed crude.

During experiment, Acid are H₂SO₄, phosphoric acid, and halide-carboxyl acid, in this invention, the solvent is selected between water, ether, and ester. Aliphatic alcohol are methanol, ethanol, propanol, And butanol. Aromatic alcohol is benzyl alcohol, ketone are acetone, MEK and Tetra-hydropurine. Ester are methyl-acetic acid, ethyl-acetic acid.

Organic solvents are halide-benzene, halide-naphthalene, and obtained solution. More desirable method is using of the ratio of 1:1~10:1. Halogen metathesis are 1~4.

Organic solvent & Oxy-Titanium Phthalocyanine crude ratio is not defined. But 1:1 ~ 10:1 is desirable.

When applying the microwave, .1-100GHz frequency & 100-3000W-output frequency is desirable, if it is out of range, cannot control temp and outbreak exothermic volume. Reacting temp is 30-100°C, If it is out of temp range, cannot transfer to completely γ -type ,due to remained few β -type or α - type ,there are replaced with γ - type. Desirable condition are for 0.5~5hr,at 50-70°C. In case of under 0.5hr,not enough reaction, and Over 5hr, remained few β -type or α - type are replaced with γ - type.

So, desirable time is 10mins~5hr.

Following the invention, the electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine is below.

Oxy-Titanium Phthalocyanine melts in H₂SO₄ for 2hr.add to H₂SO₄ with water & ice, then re-crystallizing.

Filtering from gained re-crystallizing Oxy-Titanium Phthalocyanine, and seperating to ph 7 (using water). After washing , treating for 1hr at 60°C on microwave equipment.

This equipment is Pic 3. Equipment for microwave free-solvent synthesis was manufactured an equipment of the performance of a cycle as 2.45GHz, output-power a 700W. To uniform the microwave of vessel inside, the mode stirrer was installed and to measure/control the exact substances' temperature, a K-type stainless thermocouple and PID-type temp controller were installed. As separating three-opened Pyrex vessel was isolated to go heat efficiency up by a glass-fiber, it was located the center of microwave vessel. Three holes of 1cm diameter were made on the vessel's upper part and a thermocouple, a condenser and an agitating bar was installed. The Teflon sealed the interposition part.

Following the synthesis, then apply supersonic wave(10~5000W) & Microwave(10~3000W,output wave : 0.1~100GHz) to it , react for 05~5hr at 30-100°C and this equipment is constructed of them(Magnetron, Microwave vessel, Mode Stirring, K-type thermometer, Condenser, Stirring rod, Microwave Tip, PID type thermal controller, Pyrex vessel, Solvent Tank). When materials is completed the microwave treatment, filtering, washing by methanol, and drying.

The electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine by method of this invention cannot see Bragg angle(2Theta) at 26.1±0.2° (reference. Pic4~6 and 12).This point is that crystal is completely transferred to γ - type.

The electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine by method of this invention show the width peak Bragg angle 7.2±0.2°, 9.6±0.2°, 11.7±0.2°, 12.7±0.2°, 13.4±0.2°, 14.1±0.2°, 14.8±0.2°, 18.0±0.2°, 18.4±0.2°, 22.3±0.2°, 23.4±0.2°, 24.1±0.2°, 24.5±0.2° and 27.2±0.

The electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine by method of this invention has the peak Bragg angle.

Oxy-Titanium Phthalocyanine will be used for electric charge substance & organic photo-transfer.

Following the below, explain about the invention.

Operating eq. 1 (Synthesis of Oxy-Titanium Phthalocyanine crude)

Operating eq. 1

Using microwave energy(28kHz), agitating the substances with 1,2-dicyano-benzene 51.26g, urea 12.14g, Tetra-butoxy-titanium 34.38g, nonanol(?) 100g, applying supersonic energy for 01~6hr at 160~170°C. Controlling temp($\pm 1^\circ\text{C}$) by PID temp controller, X-ray diffraction pattern of this Oxy-Titanium Phthalocyanine shows Pic. 1.

Experiment Example 2

Using conventional equipment, agitating the substances with 1,3-diaminoisoindol 36.3g, Tetra-butoxytitanium 29.31g, quinaldine 100g in a free-solvent, for 0.1~6hrs on 130~250°C, Titanium-oxide phthalocyanine was synthesized. , X-ray diffraction pattern of this Oxy-Titanium Phthalocyanine shows Pic. 2.

Operating eq. 2

It was agitating with 91% H₂SO₄ in flask. when a flask's temp is under 10°C, slowly agitating with Oxy-Titanium Phthalocyanine 10g for 2hr, Filtering from gained re-crystallizing Oxy-Titanium Phthalocyanine, and separating to pH7 (using water). then washing,

Completed Oxy-Titanium Phthalocyanine cake add to chlorobenzene 100ml & water, put in microwave equipment, heating for 30mins at 50°C, agitating for 1hr at 50°C, cooling for 1hr at normal temp. Filtering, and washing by methanol. Obtained Oxy-Titanium Phthalocyanine is 9.8g.

X-ray diffraction pattern of this Oxy-Titanium Phthalocyanine shows Pic. 4.

X-ray diffraction pattern of this Oxy-Titanium Phthalocyanine is measured under the below condition.

X-ray bulb: Cu

Cu K- α wave length(Å): 1.54056

Voltage(kV): 40.0

Electric current(mA): 100.0

Start angle("2Theta): 5.00

Stop angle("2Theta): 45.00

Stepping angle("2Theta): 0.020

Pic. 14 is Transmission – microscope photo (x30,000) of Oxy-Titanium Phthalocyanine

In operating eq. 2

In operating eq. 2, except that Microwave treating temp 60°C, implementing the same as compare esq. 2. After drying, get an Oxy-Titanium Phthalocyanine 9.8g, that electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine is Pic 5.

In operating eq. 3

In operating esq. 2, except that Microwave treating temp 70°C, implementing the same as compare esq. 2. After drying, get an Oxy-Titanium Phthalocyanine 9.8g, that electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine is Pic 5.

In comparing eq. 1

In operating esq. 2, except that using conventional heating agitator implementing the same as operating esq. 2. After drying, get an Oxy-Titanium Phthalocyanine 9.8g, that electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine is Pic 7. And Pic.15 is Transmission – microscope photo (x30, 000) of Oxy-Titanium Phthalocyanine

In comparing eq. 2

In operating eq. 3, except that using conventional heating agitator implementing the same as operating esq. 3. After drying, get an Oxy-Titanium Phthalocyanine 9.8g, that electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine is Pic 7.

In comparing eq. 3

In operating eq. 4, except that using conventional heating agitator implementing the same as operating esq. 4. After drying, get an Oxy-Titanium Phthalocyanine 9.8g, that electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine is Pic 9.

In operating eq. 5

Dispersing Oxy-Titanium Phthalocyanine 5g to tetra-hydropurine 20g, after leave alone for 5-day, filtering and drying. Dried Oxy-Titanium Phthalocyanine's X-ray diffraction pattern is pic 10. It is shown the maintaining γ -type crystal.

In comparing eq. 4

Dispersing Oxy-Titanium Phthalocyanine 5g to tetra-hydropurine 20g, after leave alone for 5-day, filtering and drying. Dried Oxy-Titanium Phthalocyanine's X-ray diffraction pattern is pic 11. It is shown the transferred γ -type crystal.

In operating eq. 6

In operating eq. 2 except that using Oxy-Titanium Phthalocyanine crude made from Experiment, 1, implementing the same as operating eq. 2. After drying, weigh of Oxy-Titanium Phthalocyanine is 9.8g. Oxy-Titanium Phthalocyanine's X-ray diffraction pattern is pic 12.

In operating eq. 7

Dispersing Oxy-Titanium Phthalocyanine 5g to tetra-hydropurine 20g, after leave alone for 5-day, filtering and drying. Dried Oxy-Titanium Phthalocyanine's X-ray diffraction pattern is pic 13. It is shown the maintaining γ -type crystal.

Analysis for X-ray diffraction pattern.

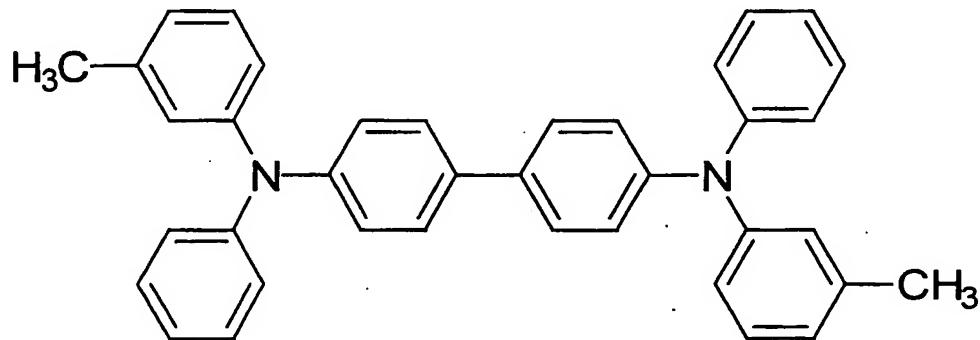
Using equipment of invention, Analysis showed that Oxy-Titanium Phthalocyanine(Experiment eq.1) only showing peak in characteristic X-ray diffraction at Bragg angle(2Theta) $27.2 \pm 0.2^\circ$ (Pic 1). The other side, Oxy-Titanium Phthalocyanine(Experiment eq.2) showing peak in characteristic X-ray diffraction is typical β -type.(Pic 2). In case of using different equipment, showed the different crystal - type, In using invention equipment, only have a peak at $27.2 \pm 0.2^\circ$, Due to not have a β -type on after -handling process, crystal-stability is very excellent. Also, there is no peaks at (2Theta) $26.1 \pm 0.2^\circ$ (Pic 4 ~ 6 & 12). This mean is completely transfer to γ -type .the other side , using conventional method , definitely shows the peaks at Bragg angle(2Theta) $26.1 \pm 0.2^\circ$ (Pic 7 ~ 9). There is evidence of crystal is ever possessed β -type, is not γ -type, and increased strength in accordance with rising temp.

Test of photo transfer drum

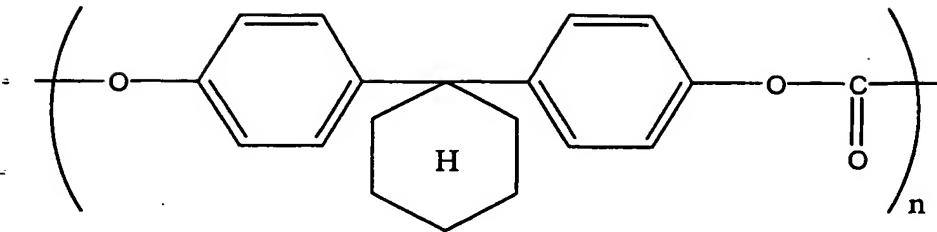
Oxy-Titanium Phthalocyanine 2.0g melts in butylal resin 1.0g, & Tetra-hydropurine 40g, dispersing with glass spherer (D: 1mm, 110g) for 5hr, additional dispersing for 10mins(add to Tetra-hydropurine 150g). Prepared surface of aluminum drum was coated by charge conductor(solution $0.2 \mu\text{m}$) and drying for 5mins at 120°C .

Coat solution Of Charge transfer layer is that 200g monochlorobenzene are mixed with N, N'-bis (3-methyphenyl)-N, N'-diphenylbenzidine (chemical formula 2) 25g & poly (4,4-cyclohexane -dpenylene carbonate)(chemical formula 3) 25g

Chemical formula



Chemical formula 3



and for manufacturing 20 μm Charge-transfer, once more for 30mins drying .

Table 1 is result of using PDT-2000 (Quality Engineering Associates Inc, USA)

1) Initial Surface electric potential (VDDP)

It was estimated to voltage when Photoconductivity drum make a charge with electricity the corona electricity (-6.0kV).

2) Closed Attenuation (DD5)

After drum make a charge with electricity the corona electricity (-700V), later 3 sec, measured for drum surface's electric-potential, and signed to percent.

Then, $DD5 = (\text{surface's electric-potential (After 3sec)}/\text{Initial surface's electric-potential}) \times 100 (\%)$

3) Sensibility (E50%)

After drum make a charge with electricity the corona electricity (-700V), when drum surface is exposed by the 780nm monochromatic light it was estimated to monochromatic light's strength when was exposed to drum surface for reach to half of initial drum surface.

4) Voltage Finish (VF)

After drum make a charge with electricity (-700V), it was estimated to surface's electric-potential when a wave length is 780nm and strength is 13 J/cm^2 under monochromatic light.

Test 2~6 are a measuring for photo-conductor drum's feature

In operating eq. 1, except that using oxytitanium phthalocyanine on test 3~7,implementing the same as operating esq. 1, following Table is result.

Test 7~10 are a measuring for photo-conductor drum's feature

In operating eq. 1, except that using oxytitanium phthalocyanine on Compare eq.3~7,implementing the same as operating esq. 1, following Table is result.

[Table1] Electrophotography Property Result

| Test | Charge Generator | VDDP (V) | DD5 (%) | E50% (J/cm^2) | VF (V) |
|------|------------------|----------|---------|---------------------------------|--------|
| 1 | Operating eq.2 | -713 | 95.4 | 0.100 | -48 |
| 2 | Operating eq. .3 | -718 | 95.6 | 0.102 | -49 |
| 3 | Operating Eq. .4 | -713 | 95.7 | 0.100 | -44 |
| 4 | Operating eq .5 | -691 | 92.3 | 0.102 | -50 |
| 5 | Operating eq .6 | -750 | 96.8 | 0.086 | -32 |
| 6 | Operating eq. .7 | -721 | 95.1 | 0.095 | -45 |
| 7 | Compare eq. 1 | -689 | 91.5 | 0.130 | -56 |

| | | | | | |
|----|--------------|------|------|-------|-----|
| 8 | Compare eq 2 | -691 | 91.5 | 0.125 | -51 |
| 9 | Compare eq 3 | -687 | 91.4 | 0.129 | -68 |
| 10 | Compare eq 4 | -531 | 70.5 | 0.398 | -53 |

The invention's effectiveness

That is to say, for producing oxytitanium phthalocyanine at Bragg angles of 27.2 ± 0.2 , composing to new-crystal oxytitanium phthalocyanine crude, and for obtaining perfect gamma-type oxytitanium phthalocyanine, applying microwave, supersonic-wave to that (improving to crystal-stability for organic solvent/temp), then In the existing problem (safekeeping) is solved. Also, reduce the processing-time.

(57) Application range

Application clause 1 .

A process is that oxytitanium phthalocyanine was mixed with organic solution and once applying frequency $0.1 \sim 100$ GHz, microwave $100 \sim 3,000$ W, supersonic wave $1 \sim 1,000$ kHz, $100 \sim 5,000$ W of materials is react at $130\text{--}250^\circ\text{C}$, $0.5\text{--}5$ hrs.

Application clause 2 .

A process according to claim 1, Oxytitanium phthalocyanine crude is dissolved acid, then re-crystallized below normal temp & crushed on wet or dry condition.

Application clause 3 .

A process according to claim 2, wherein Acid are sulfuric acid, phosphoric acid, & halide-carboxyl acid.

Application clause 4 .

A process according to claim 2, wherein solvent for re-crystallized is water, aliphatic alcohol, aromatic alcohol, ketone, ether, ester and the same kind solution.

Application clause 5 .

Processes according to claim 1, wherein Organic solution are halide-benzene, halide-naphthalene, and water

Application clause 6 .

A process according to claim 5, wherein halogen are chloride, fluoride, bromine, iodine, and metathesis piece is 1~4.

Application clause 7 .

A process according to claim 1, wherein reaction get realized at $50\text{--}70^\circ\text{C}$.

Application clause 8 .

A process according to claim 1, wherein reaction get realized for 10mins~5hr

Application clause 9 .

A materials-made according to claim 1, A Oxy-Titanium Phthalocyanine having peak at Bragg angle to X-ray (27.2 ± 0.2).

Application clause 10.

Equipment composed of agitator to equalize the microwave in microwave vessel and a $0.1\text{--}100$ GHz output frequency, $100\text{--}3000$ W output frequency, using PID type temp controller, condenser, microwave Tip, Pyrex vessel, Stirring rod, and solvent Tank to measure/control the reaction materials.

Application clause 11 .

A process equipment according to claim 10, Oxytitanium phthalocyanine crude is dissolved acid, then re-crystallized below normal temp & crushed on wet or dry condition.

Application clause 12 .

A process equipment according to claim 11, wherein Acid are sulfuric acid, phosphoric acid, & halide-carboxyl acid.

Application clause 13 .

A process equipment according to claim 11, wherein solvent for re-crystallized is water, aliphatic alcohol, aromatic alcohol, ketone, ether, ester and the same kind solution.

Application clause 14 .

A process according to claim 10, wherein Organic solution are halide-benzene, halide-naphthalene, and water

Application clause 15 .

A process according to claim 14, wherein halogen are chloride, fluoride, bromine, iodine, and metathesis piece is 1~4..

Application clause 16 .

A process according to claim 10, wherein reaction get realized at 50-70°C.

Application clause 17 .

A process according to claim 10, wherein reaction get realized for 10mins~5hr

Application clause 18 .

A materials-made according to claim 10, A Oxy-Titanium Phthalocyanine having peak at Bragg angle to X-ray (27.2 ± 0.2).

Application clause 19 .

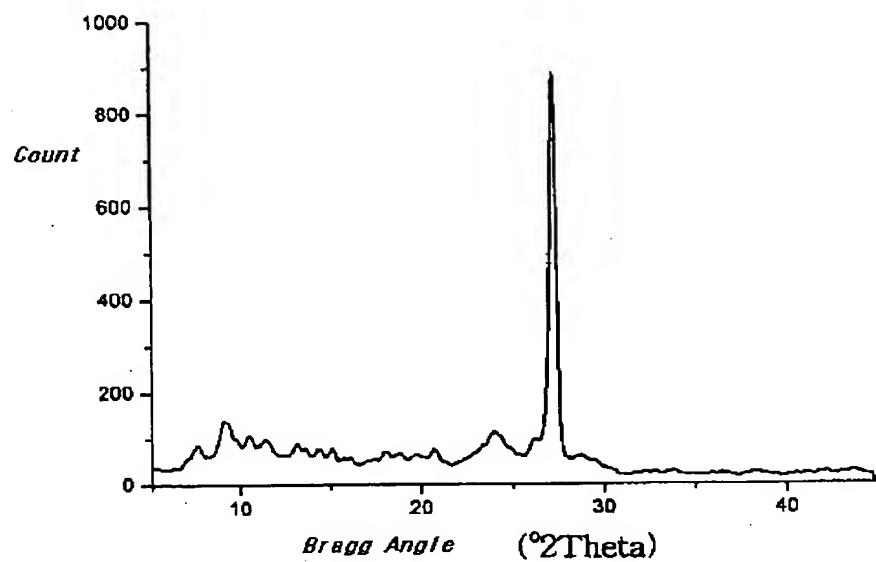
A process according to claim 1, A process for Oxy-Titanium Phthalocyanine showing peaks in characteristic X-ray diffraction at Bragg angles $7.2 \pm 0.2^\circ$, $9.6 \pm 0.2^\circ$, $11.7 \pm 0.2^\circ$, $12.7 \pm 0.2^\circ$, $13.4 \pm 0.2^\circ$, $14.1 \pm 0.2^\circ$, $14.8 \pm 0.2^\circ$, $18.0 \pm 0.2^\circ$, $18.4 \pm 0.2^\circ$, $22.3 \pm 0.2^\circ$, $23.4 \pm 0.2^\circ$, $24.1 \pm 0.2^\circ$, $24.5 \pm 0.2^\circ$ 및 27.2 ± 0.2 .

Application clause 20 .

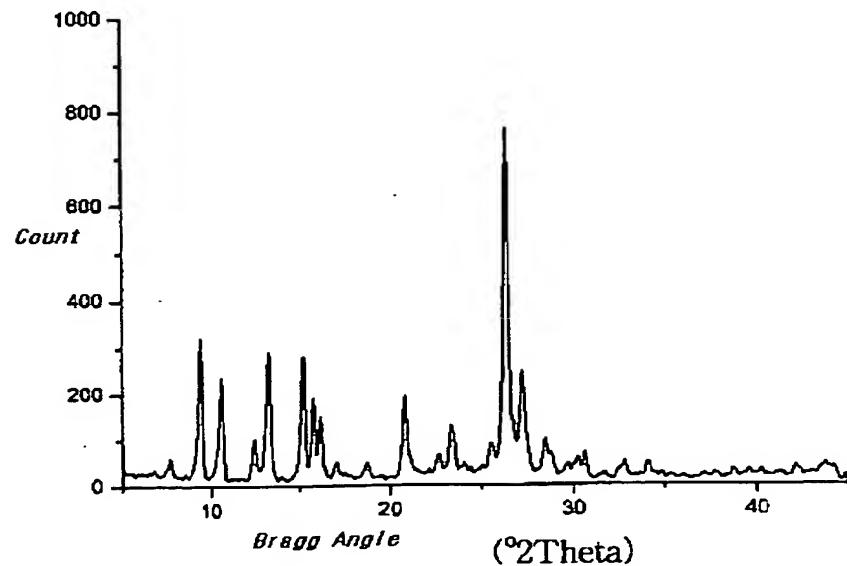
Photo-transfer is Manufactured by Oxy-Titanium Phthalocyanine at according to claim 19.

Picture

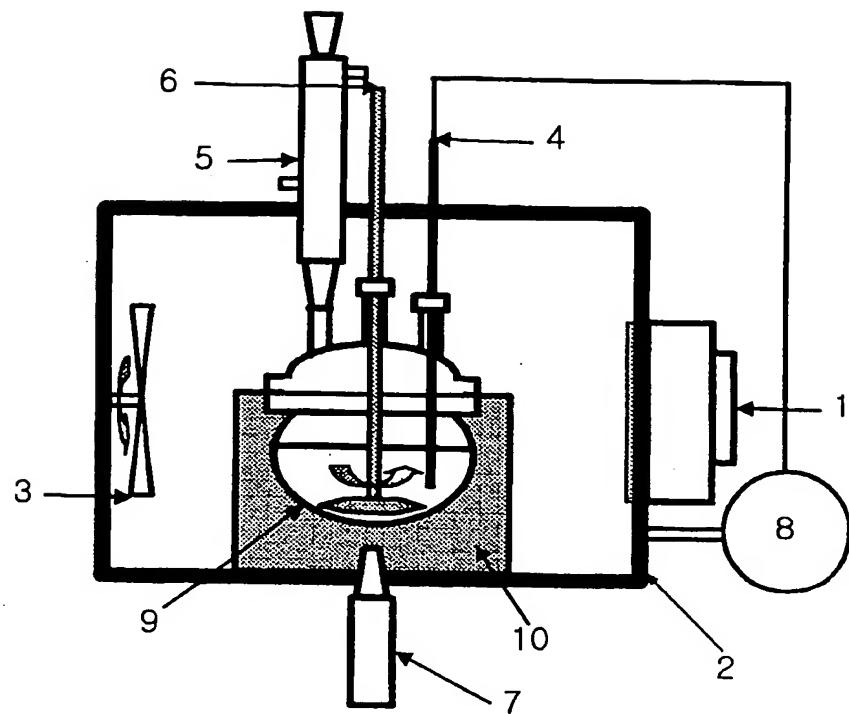
Picture 1



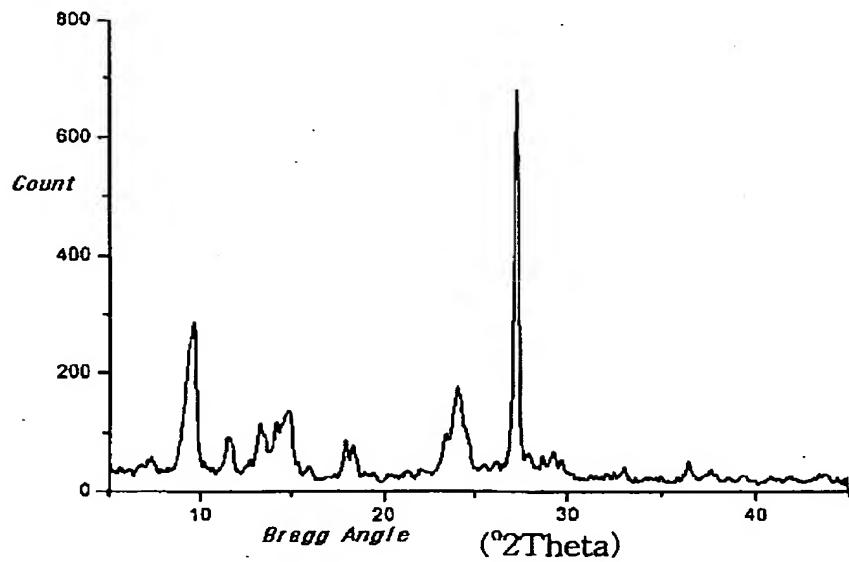
Picture 2



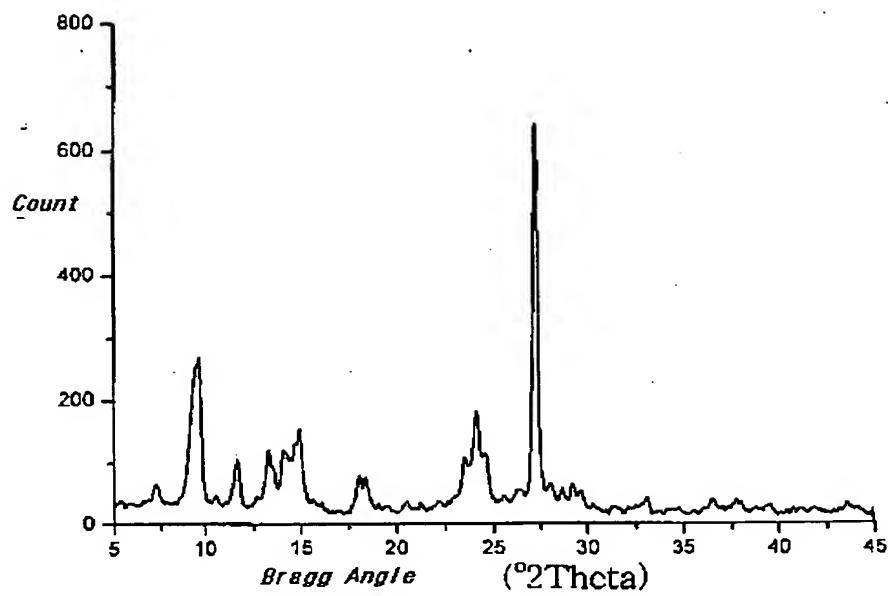
Picture 3



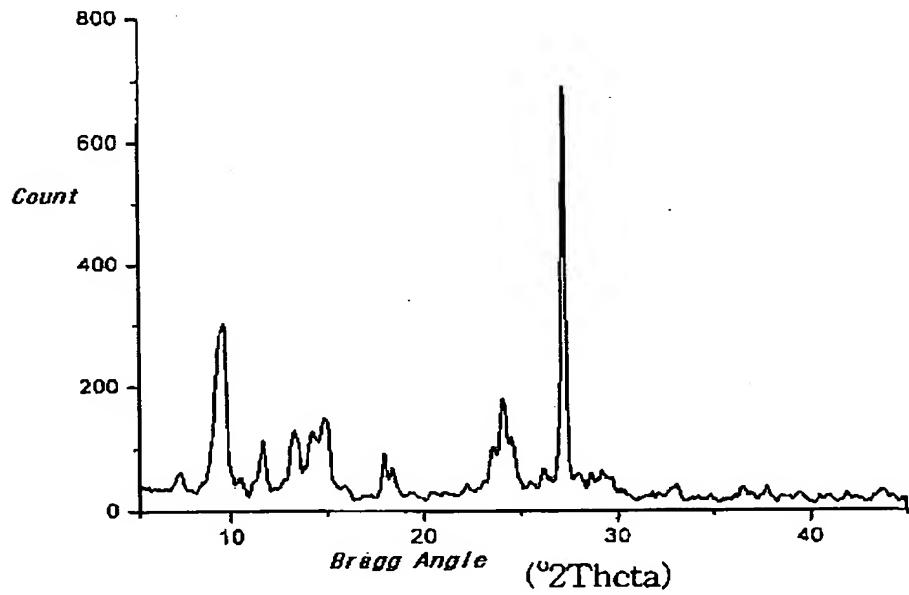
Picture 4



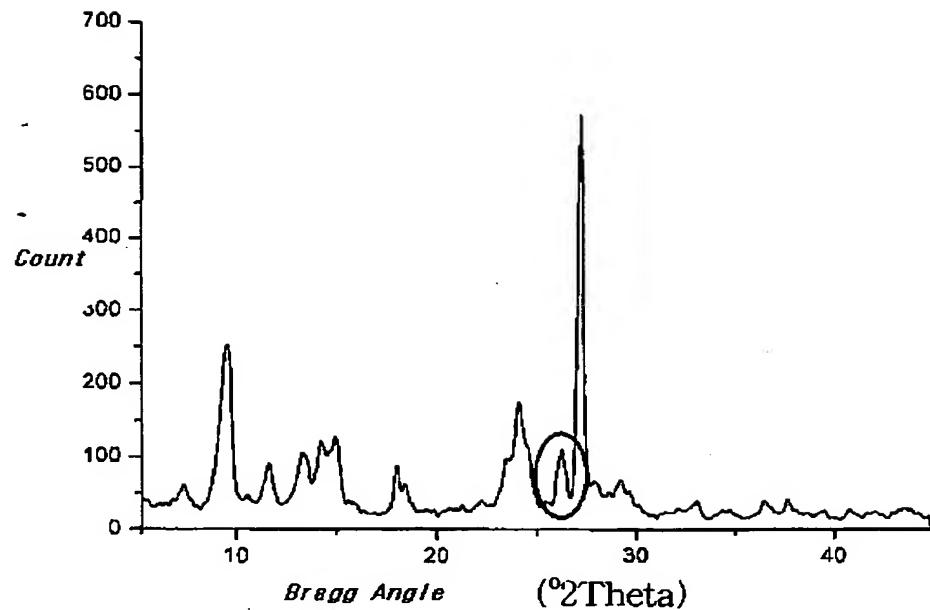
Picture 5



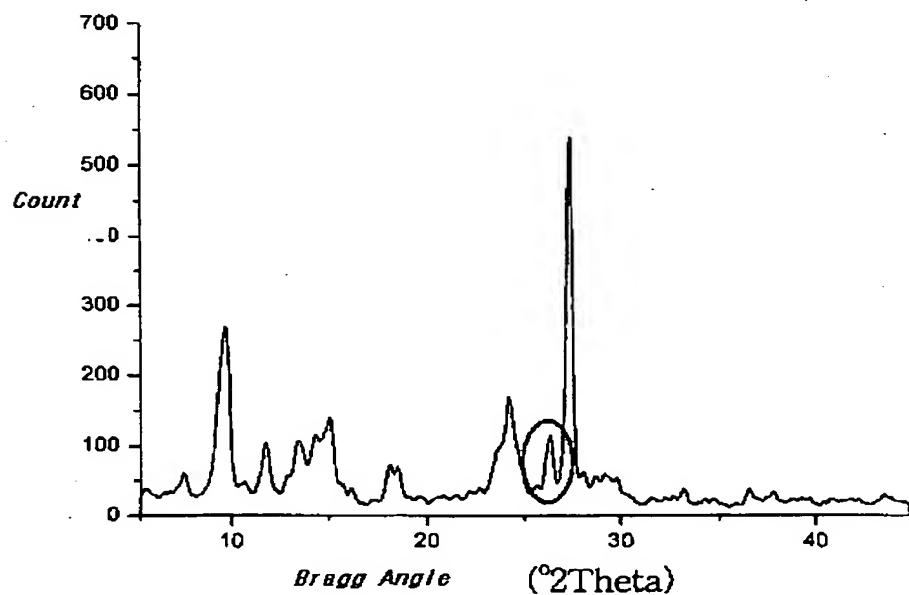
Picture 6



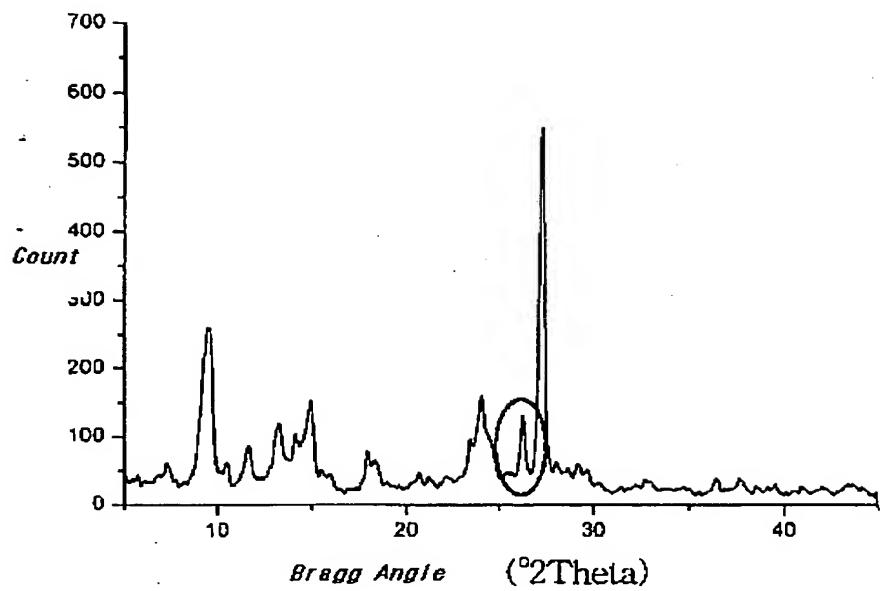
Picture 7



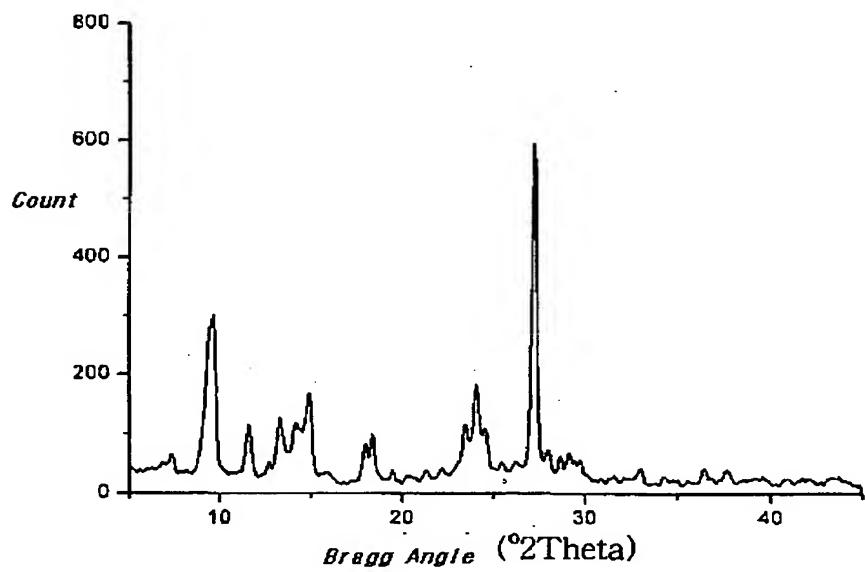
Picture 8



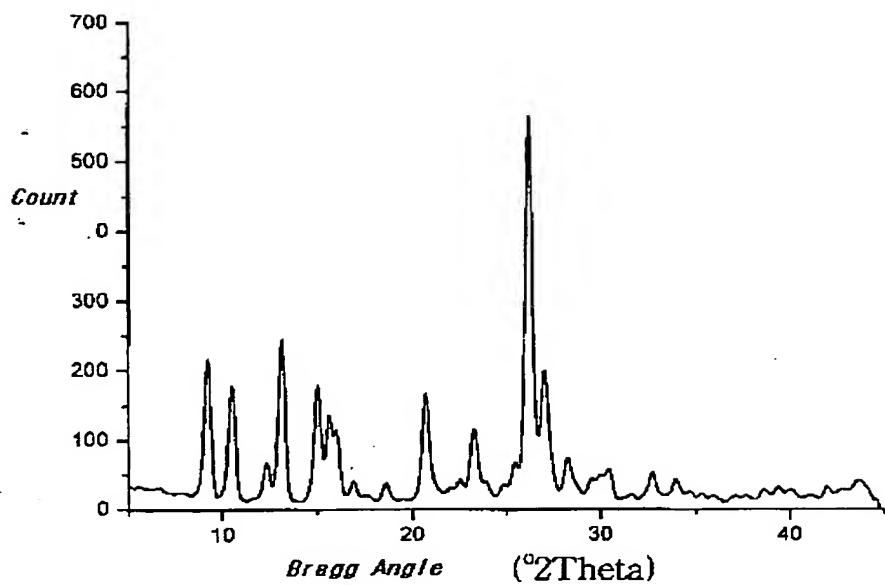
Picture 9



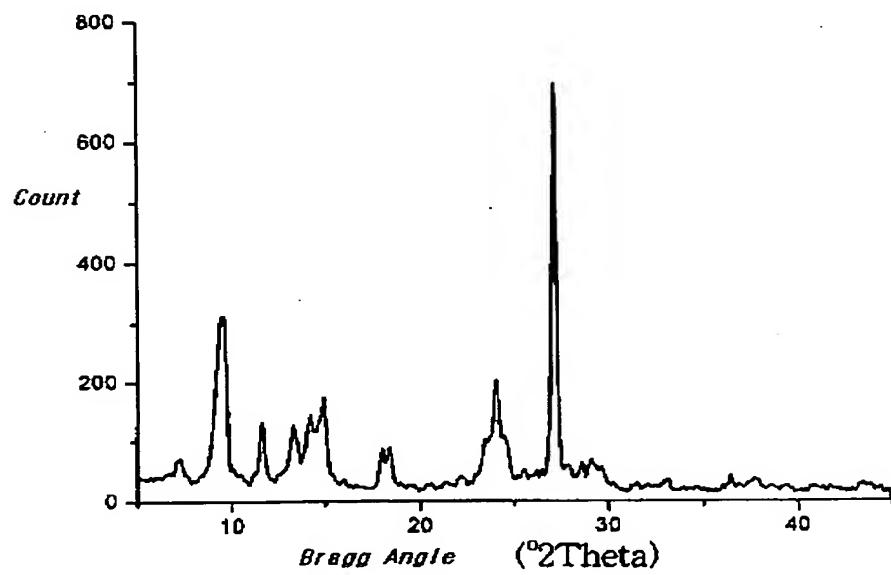
Picture 10



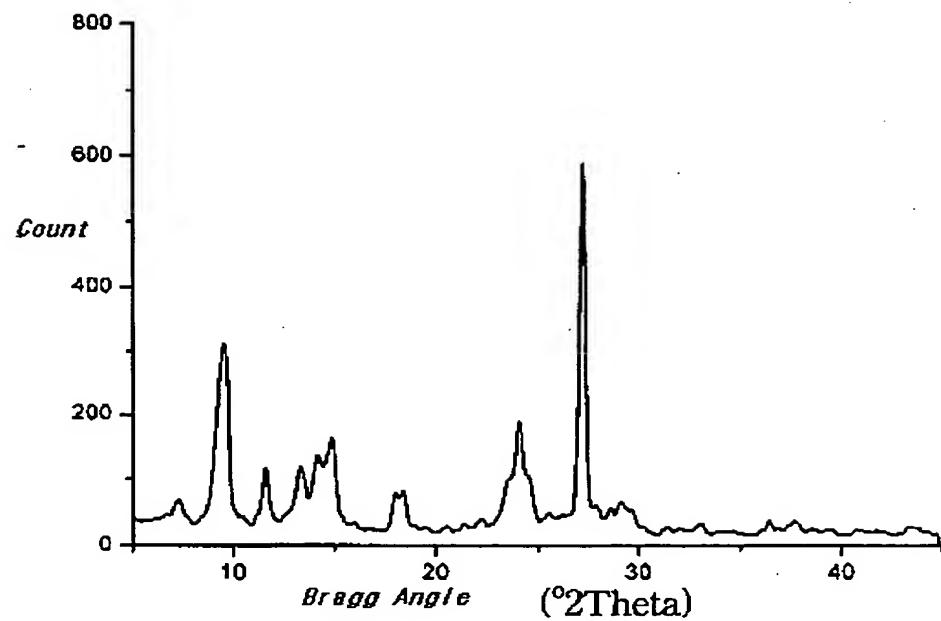
Picture 11



Picture 12



Picture 13



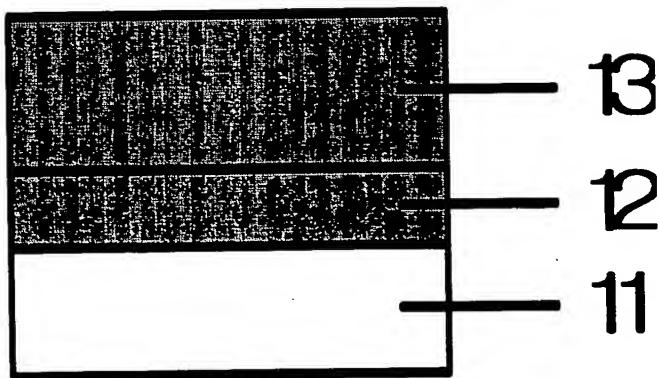
Picture 14



Picture 15



Picture 16



1/9 DWGX - (C) Thomson Derwent- image
CPIM Thomson Derwent
AN - 2004-559307 [54]
XA - C2004-204423
TI - Method and apparatus for preparing oxytitanium phthalocyanine charge-generating material
DC - E12 G08 P84 S06 X25
PA - (PHTH-) PHTHALOS CO LTD
- (DAEH-) DAEHAN SPECIALTY CHEM CO LTD
IN - JUNG GS; JUNG HS; KO JP; KWON JH; PARK SS; SON UH; JUNG KS; SON WH.
NP - 2
NC - 108
PN - KR2003086509 A 20031110 DW2004-54 G03G-005/04 1p *
AP: 2003KR-0070060 20031008
- WO200533803 A2 20050414 DW2005-26 G03G-000/00 Eng
AP: 2004WO-KR02561 20041007
DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY BZ CA CH CN CO CR CU
CZ DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP
KE KG KP KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO
NZ OM PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA
UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW
DSRW: AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE
IT KE LS LU MC MW MZ NA NL OA PL PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG
ZM ZW
PR - 2003KR-0070060 20031008
IC - G03G-000/00 G03G-005/04
AB - KR2003086509 A
NOVELTY - Provided are a method and an apparatus for preparing an oxytitanium phthalocyanine charge-generating material having a small and uniform particle size and improved crystal stability against organic solvents and temperature.
- DETAILED DESCRIPTION - The method comprises the steps of mixing an oxytitanium phthalocyanine crude material with an organic solvent homogeneously while a microwave having the frequency of 0.1-100 GHz and the output of 10-3000 W and an ultrasonic energy having the frequency of 1-1000 kHz and the output of 10-5000 W are applied, and then reacting at the temperature of 30-100 deg.C for 0.5-5 hours. The apparatus comprises a magnetron (1), a mode stirrer (3) for making uniform microwaves in a microwave container (3), a PID type temperature controller (8), a K type thermocouple shielded from microwaves and inserted into the three openings at the top of the microwave container (2), a condenser (5), a stirring bar (6), an ultrasonic tip (7) inserted into the opening at the bottom of the microwave container, a pyrex container (9) in which the reaction materials are introduced, and a solvent tank (10). (Dwg.1/10)
MC - CPI: E23-B E27-B G06-F06
- EPI: S06-A01A S06-A01D S06-A01D1 X25-B02B
UP - 2004-54
UP4 - 2004-08
UE - 2005-26
UE4 - 2005-04

Search Strategy
(Organization)(Phthalos Co., Ltd.)

142:269137

Method and apparatus for preparing oxytitanium phthalocyanine charge-generating material.

Jung, Gi Seok; Jung, Hyeon Seok; Ko, Jin Pil; Kwon, Jong Ho; Park, Seong Su; Son, U. Ho (Phthalos Co., Ltd., S. Korea). Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo KR 2003086509 A 10 Nov 2003, No pp. given (Korean). (Korea, Republic Of). CODEN: KRXXA7. CLASS: ICM: G03G005-04. APPLICATION: KR 2003-70060 8 Oct 2003. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 74 (Radiation Chemistry, Photochemistry, and Photographic and Other Reprographic Processes)

Provided are a method and an app. for prep. an oxytitanium phthalocyanine charge-generating material having a small and uniform particle size and improved crystal stability against org. solvents and temp. The method comprises the steps of mixing an oxytitanium phthalocyanine crude material with an org. solvent homogeneously while a microwave having the frequency of 0.1-100 GHz and the output of 10-3000 W and an ultrasonic energy having the frequency of 1-1000 kHz and the output of 10-5000 W are applied, and then reacting at the temp. of 30-100 °C for 0.5-5 h. The app. comprises a magnetron, a mode stirrer for making uniform microwaves in a microwave container, a PID type temp. controller, a K type thermocouple shielded from microwaves and inserted into the three openings at the top of the microwave container, a condenser, a stirring bar, an ultrasonic tip inserted into the opening at the bottom of the microwave container, a pyrex container in which the reaction materials are introduced, and a solvent tank.

Keywords

method app prep oxytitanium phthalocyanine charge generating material

Index Entries

Electrophotographic photoconductors (photoreceptors)

Photoconductors

method and app. for prep. oxytitanium phthalocyanine charge-generating material

26201-32-1

method and app. for prep. oxytitanium phthalocyanine charge-generating material

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.